

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS KAISER

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 17 février 1959 devant la commission d'examen

MM. PASCAL	<i>Président.</i>
LAFFITTE.....	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET.....	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 2, p. 334 à 362 et n° 3, p. 598 à 626.

—
PARIS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS KAISER

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 17 février 1959 devant la commission d'examen

MM. PASCAL	<i>Président.</i>
LAFFITTE	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 2, p. 334 à 362 et n° 3, p. 598 à 626.

—
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	SCHWARTZ.....	T	Calcul diff. et Intégr.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.).	MALAVARD.....	T	Aviation.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	NORMANT.....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	BENARD.....	T	Chimie minérale.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	BUYAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	DUGES.....	T	Statistiques mathémat.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GELOS.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
WYART.....	T	Minéralogie.	ULICH.....	T	Physiologie végétale.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théor. et appl.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	DESTRIAU.....	T	Physique (M.P.C.).
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	SALEM.....	T	Mathématiques génér.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	LELONG.....	T	Mathématiques génér.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DEVILLERS.....	T	Anat. et Histol. comp.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	PISOT.....	T	Calcul des Probabil.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	E. ROCH.....	T	Géologie.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
WURMSER.....	T	Biol. physico-chimique.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigr.
RIVIÈRE.....	T	Géol. (S.P.C.N.).	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques génér.
GAUTHIERET.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).	LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	RIZET.....	T	Génétique.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	M ^{me} TONNELAT.....	T	Phys. théor.
M. MORAND.....	T	Enseignement de Physique.	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOUCRAY.....	T	Chimie générale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	AIGRAIN.....	T	Électrotechnique.
DANJON.....	T	Astronomie.	BRUSSET.....	T	Chimie minérale.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	M. LÉVY.....	T	Physique théorique.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{me} CHAIX.....	T	Chimie biologique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	M ^{me} HUREL-PY.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	PIAUX.....	T	Chimie (M. P. C.).
GALLIEN.....	T	Embryologie.	BRUN.....	T	Méc. expér. des fluides.
EICHORN.....	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	LEDERER.....	T	Chimie des substances organiques naturelles.
DE CUGNAC.....	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématiques.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	M ^{me} LE LONG.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	COTTE.....	T	Physique (M. P. C.).
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	J. E. DUBOIS.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	LAMOTTE.....	T	Zoologie (E.N.S.).
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	LE ROLLAND.....	T	Méc. des fluides.
QUELET.....	T	Chimie organique.	MICHEL ANDRÉ.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	OLMER.....	T	Energétique générale.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléc. et Géol. structurale et Géol. appliquée.	ROUAULT.....	T	Physique générale.
CUVILLIER.....	T	Géol. appliquée.	GAUTHIER.....	T	Méc. appliquée.
JUNG.....	T	Pétrographie.	BARCHEWITZ.....	T	Chimie physique.
TRILLAT.....	T	Microscopie et Diffraction électronique.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	BUSER.....	T	Biologie ani. (P.C.B.).
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.	CAMUS.....	T	Biol. vég. (P.C.B.).
VASSY.....	T	Physique de l'atmosph.	CASTAING.....	T	Phys. générale.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.	CURIEN.....	T	Minéralogie et Cristall.
M. PRUVOST.....	T	Géologie.	MOYSE.....	T	Physiologie végétale.
AMIEL.....	T	Chimie générale.	NOIROT.....	T	Évolution des êtres organisés.
HOCART.....	T	Minéralogie.	PANNETIER.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).	POSSOMPES.....	T	Biologie ani. (P.C.B.).
COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	PULLMANN.....	T	Chimie théorique.
MAY.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	TEILLAC.....	T	Phys. nucléaire et Radioactivité.
CHOQUET.....	T	Calcul diff. et Intégr.	TONNELAT.....	T	Biol. physicochimique.
FELDMANN.....	T	Biol. (P.C.B.).	VILLE.....	T	Économétrie.
			WILLEMART.....	T	Chimie (P. C. B.).
			DODÉ.....	T	Chimie.
			FREYMANN.....	T	Physique (S.P.C.N.).
			GUINOCHET.....	T	Biol. vég. (Orsay).
			ROLLET.....	T	Chimie (P. C. B.).
			M ^{lle} JOSIEN.....	T	Chimie (P. C. B.).
			CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
			ARNOULT.....	T	Physique (Orsay).
			CHAPPELLE.....	T	Phys. (P. C. B.).
			DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY.....	T	Mathém. (Orsay).
			P. GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS.....	T	Géologie.

Secrétaire général ..

C. MONIER.



Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. H. BRUSSET, professeur à la faculté des Sciences, qui a toujours suivi mes travaux avec un intérêt bienveillant et qui m'a souvent donné de précieux conseils.

Je tiens également à remercier respectueusement M. P. PASCAL, membre de l'Institut, et M. P. LAFFITTE, professeur à la faculté des Sciences, qui m'ont honoré de leur présence parmi le jury de ma thèse.

A MON MAÎTRE, M. HENRY BRUSSET,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Témoignage de ma profonde gratitude.

A MON PÈRE ;

A MA MÈRE ;

A MES PARENTS ET AMIS.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	7
-------------------	---

PREMIÈRE PARTIE.

AMÉLIORATIONS TECHNIQUES DES ÉBULLIOMÈTRES

I. Nouvel ébulliomètre à recyclage.....	8
II. Dispositif pour pression réduite.....	12

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ET DE L'AZÉOTROPISME

Prévision de l'azéotropisme.....	15
I. Les procédés connus de prévision. Détermination expérimentale des volumes molaires d'excès à la mixtion pour le système pyridine-eau.....	15
II. Prévision appuyée sur une équation d'état. Formule proposée.....	17
III. Formule empirique de prévision de l'évolution azéotropique avec la pression.....	21
Détermination expérimentale de l'azéotropisme.....	23
I. Isobares d'ébullition et de rosée du système pyridine-eau.....	23
II. Méthode de détermination rapide des coordonnées du point azéotropique. Comparaison de la méthode proposée à celle du diagramme de Mac Cabe et Thiele.....	26
III. Évolution du point azéotropique du système pyridine-eau avec la pression.....	32

TROISIÈME PARTIE.

ÉCHANGE DE MATIÈRE ENTRE PHASES

I. Détermination des unités de transfert.....	36
II. Résistance au transfert de matière entre phases.....	39
III. Aspect ondulatoire des phénomènes interfaciaux. Écarts à la théorie des films.....	54

CONCLUSION

I. Amélioration technique de l'ébulliométrie.....	60
II. Équilibre thermodynamique liquide-vapeur. Prévision et évolution de l'azéotropisme avec la pression.....	61
III. Échange de matière entre phases.....	61

BIBLIOGRAPHIE.....	63
--------------------	----

INTRODUCTION

L'étude thermodynamique des équilibres entre liquides et vapeurs et celle de l'échange de matière entre ces phases est devenue nécessaire non seulement en vue de travaux théoriques de laboratoire, mais également pour préparer une représentation de l'ensemble des phénomènes de la rectification et, dans le domaine du génie chimique, pour permettre les calculs des colonnes de distillation.

En ce qui concerne l'étude des équilibres, les mélanges azéotropiques ont attiré notre attention à cause de leur importance pratique dans les problèmes de rectification. Sur le plan théorique, ces solutions réelles présentaient sur les mélanges idéaux, l'intérêt de nous permettre de faire appel à une représentation plus générale du milieu thermodynamique.

Il est surprenant, vu l'importance de la détermination du point azéotropique, de constater la discordance entre les résultats de divers auteurs pour un même système étudié. L'imprécision des mesures sur les équilibres liquide-vapeur tient essentiellement à la difficulté d'atteindre un degré suffisant de pureté des produits mis en œuvre et à l'imperfection des ébulliomètres.

Nous nous sommes proposé d'améliorer la technique d'étude de l'azéotropisme en cherchant à perfectionner les ébulliomètres. Nous avons également tenté une prévision de l'azéotropisme, à partir de données thermodynamiques des constituants du mélange étudié. Il reste une solution intermédiaire entre la prévision pure et la détermination expérimentale. Cette solution, que nous avons également développée, est en quelque sorte une prévision s'appuyant sur un nombre très réduit de mesures.

La connaissance de l'évolution du point azéotropique avec la pression pose des problèmes d'appareillage que nous avons abordés. Une prévision du point azéotropique est possible.

L'étude des équilibres nous a servi de base pour envisager les phénomènes de l'échange de matière entre phases à la lumière de la théorie des films interfaciaux et pour aborder les phénomènes distillatoires avec la notion d'unité de transfert introduite par CHILTON et COLBURN, concept plus correct que celui de plateau théorique équivalent pour l'interprétation de l'évolution continue des titres du liquide et de la vapeur, comme c'est le cas dans les colonnes à garnissage et dans la rectification en tube vide.

Il nous a paru intéressant de déterminer la hauteur de l'unité de transfert proportionnelle à la résistance globale au transfert de matière. Mais ce sont surtout les résistances individuelles des films liquide et gazeux, pour tout régime d'écoulement, qui ont attiré notre attention. Ces données permettent de serrer de plus près les phénomènes. Nous y voyons un moyen direct de caractériser la phase qui contrôle le mécanisme d'échange interfacial pour tout régime d'écoulement, et de préciser l'évolution possible de la contribution spécifique des films au transfert de matière, lorsque le nombre de Reynolds varie. Nous avons pu traduire ces faits par des relations empiriques.

La littérature n'a pas proposé d'interprétation quantitative des écarts à la théorie des films interfaciaux dans la rectification. La théorie des films localise la résistance au transfert de matière entre phases dans deux zones, de part et d'autre de la surface de séparation des phases, sans formuler d'hypothèse sur les oscillations possibles de l'interface. A ce schéma statique, nous substituerons une conception dynamique. Ceci nous a conduit à :

Rechercher une méthode expérimentale révélant le comportement du profil interfacial ;

Trouver une méthode d'évaluation expérimentale des écarts à la théorie des films, pour tout régime d'écoulement ;

Proposer une théorie ondulatoire interprétant nos courbes expérimentales d'écarts à la théorie des films, au moyen de la substitution d'un modèle ondulatoire d'oscillateurs couplés au schéma statique de la théorie des films interfaciaux.

PREMIÈRE PARTIE

AMÉLIORATIONS TECHNIQUES DES ÉBULLIOMÈTRES

I. NOUVEL ÉBULLIOMÈTRE A RECYCLAGE

L'examen de divers ébulliomètres décrits dans la littérature (22), (27), permet de dégager certaines des causes de l'imperfection relative de ces appareils :

- 1) La première de ces causes est la surchauffe du liquide. Il faut donc éviter de prélever la phase liquide dans le bouilleur. C'est, en particulier, l'inconvénient du ballon d'OTHEMER (49).
- 2) Le primage, souillant le liquide de vapeur, en fausse la composition.
- 3) Il faut éviter les fractionnements, par condensation partielle de la vapeur, avant son prélèvement.

4) Le mélange du liquide (chaud) du bouilleur avec le condensat (froid) de vapeur doit se réaliser dans de bonnes conditions.

5) Pour pouvoir étudier des mélanges de produits fragiles et peu stables, il faut que l'équilibre soit atteint rapidement.

6) La mise en œuvre, qui est la quantité de vapeur et de liquide présents au-dessus du liquide en ébullition, doit être réduite.

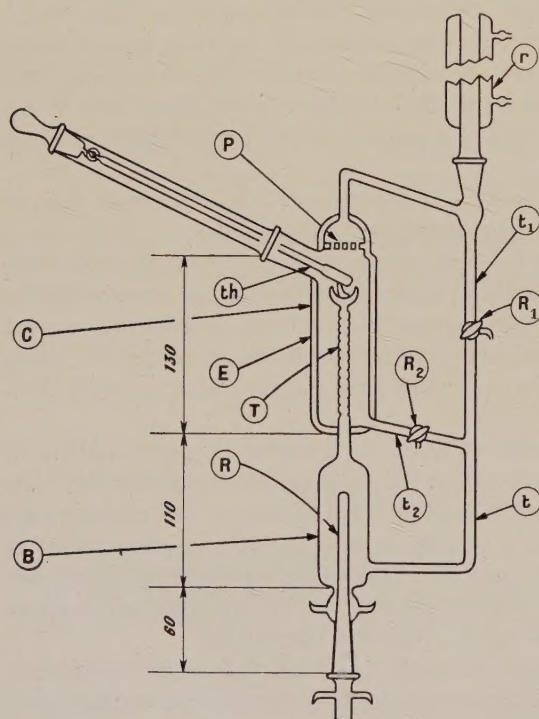


FIG. 1. — Nouvel ébulliomètre.

- B : bouilleur.
- C : chambre d'équilibre.
- T : trompe de COTTREL.
- R : résistance chauffante.
- E : double enceinte sous vide.
- P : plaque perforée.
- th : thermomètre.
- R₁, R₂ : prélèvements.
- r : réfrigérant.
- t : système de recyclage.

Présentation d'un nouvel ébulliomètre.

Nous avons réalisé un ébulliomètre, dans le but de réunir le plus grand nombre possible des avantages connus. Nous avons surtout recherché un modèle d'un maniement simple.

Description et fonctionnement de l'ébulliomètre à recyclage.

Dans l'appareil présenté, construit en verre, on distingue (fig. 1) le bouilleur (B) et la chambre d'équilibre (C) réunis par un système de recyclage t_1 , t_2 , t .

Quand le mélange bout, la vapeur entraîne dans la trompe (T) de COTTREL (14) de fines gouttelettes de liquide. Dans la trompe, le mélange de liquide et de vapeur tend à se mettre en équilibre : la surchauffe est réduite.

Les pointes de VIGREUX empêchent l'émulsion de se séparer. L'extrémité de la trompe projette l'émulsion sur le réservoir du thermomètre (*th*), qui donne la température d'équilibre. La plaque (P) sépare les deux phases.

La phase vapeur passe par (*t*₁) et son condensat est recyclé par (*t*) ; on peut le recueillir par le robinet (R₁). La phase liquide est prélevée par (R₂).

Étude critique des organes.

Nous allons souligner les principes qui ont conditionné l'élaboration de l'ébulliomètre présenté :

a. Production et conservation de l'équilibre liquide-vapeur.

- 1) La trompe (T) de COTTREL réduit les effets de la surchauffe du liquide dans le bouilleur ;
- 2) L'hétérogénéité due au liquide du bouilleur (chaud) et au condensat de la vapeur (froid) est réduite par l'emploi du chauffage interne (R) qui brasse le liquide et par la réunion des deux condensats du liquide et de la vapeur en (*t*) avant leur recyclage dans (B). Ainsi, le condensat de la phase vapeur est réchauffé par celui de la phase liquide qui vient directement de la chambre d'équilibre ;
- 3) Les pointes de VIGREUX évitent le fractionnement de l'émulsion liquide-vapeur ;
- 4) La plaque (P) de séparation s'oppose au primage.

b. Prélèvement et recyclage.

- 1) La prise d'échantillon de la phase liquide ne se fait pas dans la bouilloire. On évite ainsi de prendre un liquide surchauffé et dont la composition risque d'être faussée par le reflux.
- 2) Les prélèvements se font aussi près que possible de la chambre d'équilibre.

c. Considérations d'ordre pratique.

- 1) Comme il convient, la mise en œuvre est faible, l'appareil étant très ramassé et fonctionnant par recyclage ; et l'on n'utilise que de petites quantités de produits ;
- 2) Il faut atteindre rapidement l'équilibre (une étude expérimentale sur la vitesse de mise en équilibre de l'appareil est faite plus loin). L'équilibre est déjà presque établi au cours de l'ascension de l'émulsion liquide-vapeur dans la trompe (T). L'émulsion ne se sépare pas grâce aux pointes de VIGREUX. L'isolement adiabatique de la chambre d'équilibre (C), par l'enceinte vide (E), favorise une mise rapide en régime permanent de l'appareil ;
- 3) Le maniement est des plus simples. Il n'est pas nécessaire de régler le chauffage avec précision (cas du ballon d'OTHMER) pour éviter la surchauffe du liquide.

Étude expérimentale du comportement de l'ébulliomètre.

Une étude comparative des ébulliomètres d'OTHMER, de CATHALA, LECLERC et HARDY (7) et de BROWN et EWALD (5) a été réalisée, avec le mélange acétone-tétrachlorure de carbone, par GAYNES (25).

Nous avons choisi ce même mélange afin de comparer l'appareil présenté à ces trois ébulliomètres.

Le comportement de l'appareil sera examiné par :

Les courbes isobares obtenues ;

Une étude thermique de la chambre d'équilibre.

Étude des isobares du système acétone-tétrachlorure de carbone.

a. Purification des produits.

Nous avons purifié l'acétone par distillation fractionnée en présence d'anhydride phosphorique. Le tétrachlorure de carbone de la firme *Prolabo* (R. P.) a été distillé deux fois.

En utilisant un thermomètre au 1/10° C, étalonné avec un thermomètre de la trousse d'ANSCHUTZ et un réfractomètre d'ABBE thermostaté permettant d'apprécier $3 \cdot 10^{-4}$ unités d'indice, nous avons caractérisé les produits utilisés par les critères de pureté suivants, comparables aux données de la littérature (17), (33), (39), (47), (56), (57), (60), (64), (74) :

TABLEAU I.

	TÉTRACHLORURE DE CARBONE	ACÉTONE
Température normale d'ébullition.	76,7	56,2
Indice de réfraction à 25° C.	$1,4575 \pm 0,0003$	$1,3563 \pm 0,0003$

TABLEAU II.

VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION
à 26,5° C DU MÉLANGE ACÉTONE-
TÉTRACHLORURE DE CARBONE.

COMPOSITION DU MÉLANGE (% en poids d'acétone)	INDICE A 26,5° C (raie D)
0	1,4566
5,6	1,4440
12,5	1,4340
27,1	1,4130
34,3	1,4050
58,6	1,3825
64,6	1,3770
77,9	1,3685
100,0	1,3555

b. Dosage.

L'appareil expérimenté étant de petit volume, la densimétrie qui nécessite des prises d'essai importantes de chaque phase n'est pas souhaitable. Nous avons opéré par réfractométrie.

Le tableau II ci-contre résume nos mesures. On en déduit la courbe d'étalonnage.

c. Établissement des isobares.

Nous avons attendu une heure avant de considérer que l'ébulliomètre était en régime stationnaire.

d. Résultats des mesures.

Nous avons pris les indices des phases en équilibre thermodynamique. En nous référant à la courbe d'étalonnage précédemment établie

nous avons obtenu les résultats rassemblés sur le tableau III. D'où la représentation graphique, (fig. 2).

e. Interprétation des résultats expérimentaux.

Nous avons représenté sur le même graphique les résultats obtenus avec notre appareil et ceux fournis par les appareils d'OTHMER, de CATHALA, LECLERC et HARDY et de BROWN et EWALD (25).

Ces courbes montrent à quel point, en dehors de la question de pureté des produits utilisés, l'influence du modèle d'ébulliomètre est grande.

L'ébulliomètre présenté donne des résultats intermédiaires entre ceux de l'appareil d'OTHMER, d'une part, et ceux des appareils de BROWN-EWALD et CATHALA, LECLERC et HARDY, d'autre

TABLEAU III.

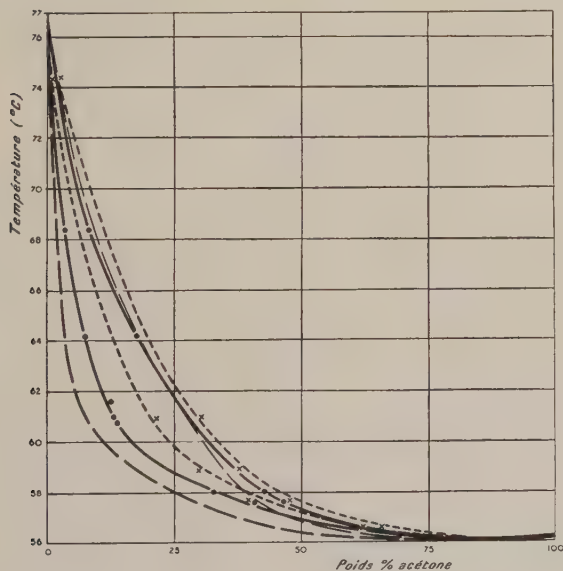
ISOBARES D'ÉBULLITION ET DE ROSÉE DU SYSTÈME $(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3) - (\text{CCl}_4)$.
 $P = 760 \text{ mm Hg.}$

TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE	INDICE DE RÉFRACTION (26,5°C)		COMPOSITION CENTÉSIMALE EN POIDS D'ACÉTONE	
	Liquide	Vapeur	Liquide	Vapeur
68,4	1,4480	1,4399	3,5	8
64,2	1,4409	1,4259	7,5	17,5
61,6	1,4336	1,4160	12,0	25,0
61,0	1,4320	1,4120	13,0	28,0
60,8	1,4315	1,4110	13,5	28,75
58,0	1,4066	1,3963	32,5	42,5
57,6	1,3989	1,3930	40,5	46,25

part. Dans la zone allant de 40 à 100 % d'acétone, nos points sont très près de ceux que donne l'appareil dynamique de CATHALA.

Étude de l'échauffement de la chambre d'équilibre.

Dans le but d'étudier, au point de vue purement thermique, le comportement de l'ébulliomètre présenté, nous avons mesuré la température de la chambre d'équilibre à des instants successifs et rapprochés.

FIG. 2. — Isobares $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$.

— — — appareil d'OTHMER.
 - - - - - appareil de BROWN-EWALD.
 x x x appareil de CATHALA, LECLERC et HARDY.
 — — — — — appareil présenté.

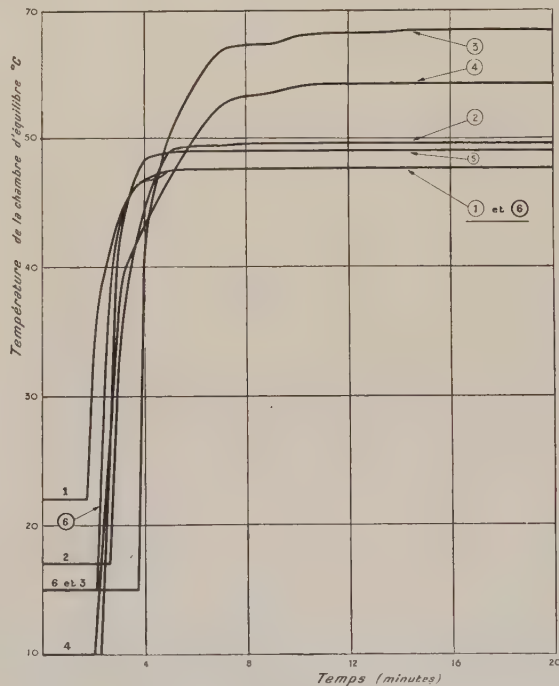


FIG. 3.

Le graphique de la figure 3 résume nos mesures. L'instant zéro correspond au moment où l'on commence le chauffage du bouilleur.

Examen des courbes dans leur ensemble.

Il est intéressant de considérer la longueur du premier palier. Il représente l'importance de l'intervalle de temps précédant la montée en flèche du thermomètre.

Rôle de la température du palier.

Les courbes 1 et 6 établies avec un mélange de même composition (pour lequel on arrive à la même température d'équilibre) montrent que plus la température du palier est basse, plus le palier est long.

Rôle de la température d'équilibre.

Les courbes 3 et 6 présentent une même température de palier. Dans ce cas, le palier le plus long correspond à la température d'équilibre la plus élevée.

TABLEAU IV.

COURBE	TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE (° C)	TEMPS AU BOUT DUQUEL L'ÉQUILIBRE EST ATTEINT
1	57,6	6 mn
2	59,6	8 mn
3	68,4	15 mn
4	64,2	11 mn
5	59,0	7 mn
6	57,6	6 mn 15 s

Conclusion :

La diversité de longueur des paliers ne semble traduire que l'influence des deux facteurs thermiques envisagés.

Temps de mise en équilibre.

L'examen des courbes permet de dresser le tableau IV ci-contre :

Conclusion :

L'équilibre est atteint au bout d'un temps d'autant plus long que la température d'équilibre est élevée.

On atteint l'équilibre au bout de quinze minutes. Cette dernière conclusion s'applique dans la zone (3-100 %) du diagramme isobare.

Conclusion générale sur l'appareil présenté.

Il ressort de notre première étude expérimentale que l'appareil présenté permet d'obtenir des résultats intermédiaires entre ceux que donne l'appareil d'OTHMER, d'une part, et les appareils de BROWN-EWALD et CATHALA, LECLERC et HARDY, d'autre part. Nos résultats sont parfois voisins de ceux de l'appareil dynamique de CATHALA.

La seconde étude expérimentale montre que l'équilibre est ici atteint rapidement.

L'appareil est d'un maniement commode et ne nécessite que de faibles quantités de produits.

II. DISPOSITIF POUR PRESSION RÉDUITE

Étude expérimentale de l'efficacité de l'appareillage.

Nous étudierons la façon de réaliser une pression réduite dans l'ébulliomètre d'OTHMER.

Le vide proprement dit sera réalisé à l'aide d'une pompe à huile.

L'adaptation de l'appareil d'OTHMER à la technique sous pression réduite ne présente guère de difficulté. Le problème se réduit aux trois points suivants :

- 1) Le circuit du vide comprenant certains organes de sécurité ;
- 2) La mesure du vide ;
- 3) La stabilisation de la pression.

Il convient de procéder, ensuite, à des essais de vérification concernant l'efficacité de l'appareillage.

Circuit du vide.

L'essentiel du circuit du vide est constitué par les organes de sécurité. Ces organes visent un double but :

- 1) Protection de la pompe, vis-à-vis de la vapeur d'eau et des vapeurs agressives, assurée par un piège à neige carbonique et par un système absorbeur (charbon adsorbant-chlorure de calcium) ;
- 2) Protection des manostats vis-à-vis de trop brusques variations de la pression qui règne dans le système, en utilisant un volant de vide.

Mesure du vide.

Le manomètre est placé entre l'ébulliomètre et le régulateur de pression. Ce manomètre est un simple tube en U.

Stabilisation de la pression.

Le système stabilisateur que nous avons monté est constitué par un manostat du type Cartesien (27) et un autre du type Pyrex (27).

Chaque manostat atteint une précision de 1 à 2 mm de mercure. L'efficacité en a été vérifiée par les essais qui suivent.

Efficacité du système manostatique.

L'étude est entreprise lorsque, chargé d'un mélange binaire, l'ébulliomètre a atteint son régime permanent.

Nous avons stabilisé la pression à 90 mm Hg, l'ébulliomètre étant en régime stationnaire.

Nous avons provoqué diverses entrées d'air et mesuré la valeur instantanée de la pression maximale caractérisant l'importance de la perturbation. Nous avons ensuite suivi l'évolution de la pression au sein de l'ébulliomètre, en fonction du temps, jusqu'à son rétablissement à la pression initiale. On trouvera, sur la figure 4, le résultat de nos mesures concernant des entrées d'air faisant passer la pression de 90 mm Hg aux pressions respectives de :

- 133 mm Hg (courbe A) ;
- 157 mm Hg (courbe B₁) ;
- 160 mm Hg (courbe B₂) ;
- 174 mm Hg (courbe C).

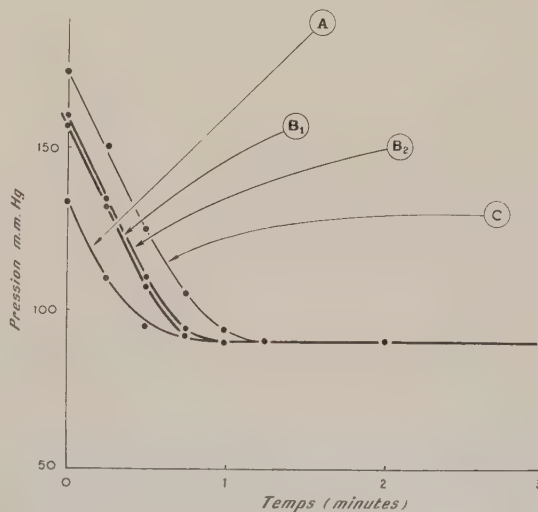


FIG. 4.

Conclusion.

L'analyse des courbes montre que, si l'on part d'une pression initiale de 90 mm Hg, la pression revient à cette valeur en :

- 1) Moins d'une minute, si l'entrée d'air ne dépasse pas les trois quarts de la pression initiale ;
- 2) Moins d'une minute quinze secondes, si l'entrée d'air ne dépasse pas les neuf dixièmes de la pression initiale. Cette dernière limite représente une entrée d'air vraiment importante.

Adaptation de l'appareil d'Othmer à l'étude sous pression réduite des équilibres liquide-vapeur.

Une modification de l'ébulliomètre d'OTHMER permet de faire une prise d'essai sous pression réduite, sans déplacer l'équilibre atteint, et une diminution de la période de mise en équilibre est ainsi obtenue.

Le problème de la prise d'essai sous pression réduite tient à l'existence d'une différence de pression entre le milieu extérieur et l'appareil. La méthode qui consiste à arrêter le chauffage et à mettre l'ébulliomètre en communication avec l'atmosphère, avant de procéder à la prise d'essai, n'empêche pas une certaine évolution de l'équilibre liquide-vapeur. Le dispositif présenté vise à maintenir l'éprouvette destinée à recueillir la phase désirée en équilibre de pression avec l'appareil : le liquide s'écoule par simple gravité.

Le tube *t* (fig. 5) est mis en communication avec la pompe à vide (robinet R_3). Le robinet R_2 est dans la position qui permet le recyclage (A et B en communication). L'appareil est prêt pour fonctionner sous pression réduite.

Lors du prélèvement, on met A et T en communication (robinet R_2). Dans les tubes A et T règne la même pression. Le liquide s'écoule jusqu'en E.

Pour retirer l'éprouvette E, on fait communiquer A et B (robinet R_2). L'appareil est alors isolé de l'atmosphère. Le tube *t* est progressivement relié à l'atmosphère (robinet R_3).

La prise d'essai a été effectuée sous la pression étudiée, puisque l'on n'a pas interrompu le vide atteint et que le tube T est demeuré rigoureusement à la pression qui règne au sein de l'ébulliomètre.

Au système initial à trop-plein (49), on a substitué une prise directe ATE. En effet, pour fonctionner dans les meilleures conditions, il faut que le condensat soit d'un débit très faible. Or, dans la partie inférieure du trop-plein, stagne un condensat ancien. Ce liquide, que l'on recueille, ne correspond pas au condensat instantané souhaité qui, d'ailleurs, n'a pas eu le temps de diffuser dans le dépôt préexistant. Une telle prise d'essai n'est théoriquement satisfaisante qu'au bout d'un temps très

long, bien que l'équilibre soit déjà atteint au sein de l'ébulliomètre. Pour travailler sous vide, la prise directe ATE donne bien le condensat instantané, et on obtient la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide à l'instant considéré.

Les mesures devenues plus rapides peuvent en outre être reprises puisque l'appareil est demeuré sous pression réduite au cours des déterminations.

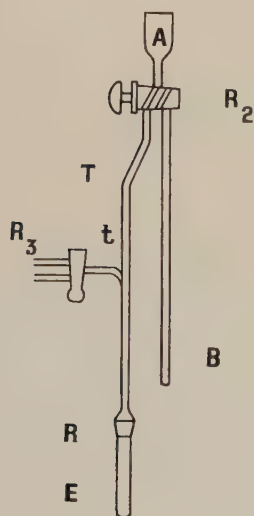


FIG. 5.

- R_2 : robinet à deux voies.
- R_3 : robinet à trois voies.
- T : tube de prélèvement de la phase désirée.
- t* : tube de mise en communication successive de T avec l'atmosphère ou avec le « volant de vide » au moyen du robinet R_3 .
- R : rodage.
- E : éprouvette.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR
ET DE L'AZÉOTROPISME**Prévision de l'azéotropisme.****I. LES PROCÉDÉS CONNUS DE PRÉVISION. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE
DES VOLUMES MOLAIRES D'EXCÈS A LA MIXTION POUR LE SYSTÈME PYRIDINE-EAU**

Nous étudierons très brièvement les moyens connus (50) pour prévoir l'azéotropisme. Ces procédés n'ont pas une valeur très générale et ne sont pas, sous leur forme actuelle, susceptibles de fournir les coordonnées azéotropiques.

Nous chercherons ensuite, une formule reliant le point azéotropique à des constantes thermodynamiques des constituants d'un mélange binaire.

Intersection des courbes de tension de vapeur en fonction de la température.

Les tensions de vapeur p^0 de chacun des deux constituants du mélange binaire sont représentées sur un même graphique, en fonction de la température θ .

L'intersection de ces courbes (point de BANCROFT) est l'indice toujours suffisant, mais non nécessaire, de l'azéotropisme (41).

Avec des données (12), (66), prises dans la littérature, nous obtenons un point de BANCROFT de coordonnées :

$$\theta = 13^{\circ}\text{C} ; \quad p^0 = 11,5 \text{ mm Hg}$$

pour le système pyridine-eau. Ce système est azéotropique.

Position respective des constituants dans la suite de Rothmund.

Dans la suite de ROTHMUND (50), les fonctions chimiques sont rangées par ordre de solubilité décroissante dans l'eau. On peut s'attendre à ce que deux constituants donnent lieu à l'homozéotropisme, s'ils sont assez éloignés, et à l'hétéroazéotropisme, s'ils sont très éloignés.

La pyridine est séparée de l'eau par les acides gras inférieurs, les glycols, les amides, les alcools supérieurs. La pyridine et l'eau sont suffisamment éloignées pour laisser supposer l'azéotropisme.

Polarité ou ionisation.

La polarité ou l'ionisation, de l'un ou des deux constituants d'un mélange est une condition favorable à l'azéotropisme (50).

Effet thermique ou variation de volume notables lors du mélange des constituants.

L'azéotropisme est lié à un mélange se faisant avec variation de volume ou apparition d'un effet thermique.

Nous avons déterminé expérimentalement, pour le système pyridine-eau, l'importance de la variation de volume à la mixtion, en pratiquant une densimétrie des mélanges de pyridine et d'eau à 25° C.

Appelons x la fraction molaire de l'eau. A partir des masses molaires de l'eau (18 g) et de la pyridine (79 g), d'une part, et de la densité à 25° C de l'eau (0,9985) et de celle de la pyridine (0,9775), d'autre part, on déduit les volumes partiels V_1 de l'eau et V_2 de la pyridine relatifs à 1 mole de solution :

$$V_1 = \frac{18x}{0,9985} ; \quad V_2 = \frac{79(1-x)}{0,9775}$$

Le volume d'excès est représenté par la différence $V - V_0$ entre le volume réel V et le volume idéal V_0 de 1 mole de solution, pour une certaine composition de la solution.

Le volume idéal V_0 de 1 mole de solution est évidemment la somme des volumes partiels.

Le volume réel correspond au quotient, par la densité du mélange, du poids du mélange constituant 1 mole de solution, pour la composition x :

$$V = \frac{18x + 79(1-x)}{d_{\text{mélange}}}$$

Le tableau V résume nos mesures et nos calculs.

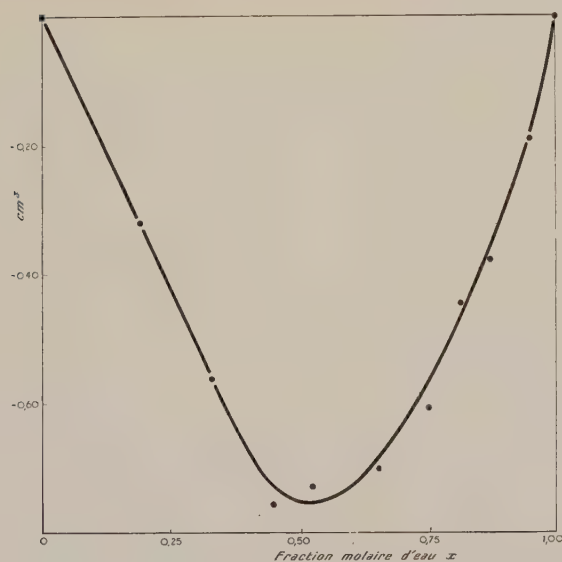


FIG. 6.

TABLEAU V.
VOLUMES D'EXCÈS EN FONCTION
DE LA FRACTION MOLAIRE D'EAU x .

FRACTION MOLAIRE D'EAU	DENSITÉ d_4^{25} DU MÉLANGE	VOLUME D'EXCÈS $V - V_0$ (cm³)
0	0,9775	0
0,1902	0,9831	— 0,32
0,3313	0,9887	— 0,56
0,4501	0,9950	— 0,76
0,5250	0,9969	— 0,73
0,6505	1,0012	— 0,70
0,7502	1,0030	— 0,61
0,8211	1,0034	— 0,44
0,8702	1,0031	— 0,34
0,9451	1,0013	— 0,15
1,0000	0,9985	0

D'où la courbe de $V - V_0$ en fonction de la fraction molaire d'eau (fig. 6).

Conclusion :

Les variations de volume sont importantes. Pour le mélange le plus voisin du minimum, de composition 0,4501 mole d'eau, la contraction observée est de 0,76 cm³ pour un volume idéal de 52,56 cm³, soit 1,44 % du volume idéal.

Ceci laisse supposer l'azéotropisme de ce système.

Valeur de l'entropie de vaporisation.

Si l'entropie de vaporisation présente une valeur différente de 20,5, on peut s'attendre au cas d'azéotropisme (1).

On trouve dans les *International Critical Constants Tables* (31) les chaleurs latentes suivantes :

Pyridine à 114,1° C : 449,4 J/g ;

Eau à 100° C : $2\,258 \pm 0,1$ % J/g.

D'où les chaleurs molaires L de vaporisation :

$$L_{100}^{eau} = 9\,700 \text{ cal/g ;}$$

$$L_{114,1}^{pyridine} = 8\,600 \text{ cal/g.}$$

On calcule, à partir des chaleurs latentes données dans les tables de constantes (31), les entropies molaires de vaporisation S suivantes :

$$S_{373,1^\circ \text{K}}^{eau} = 26 \text{ cal/degé ;}$$

$$S_{388,1^\circ \text{K}}^{pyridine} = 22 \text{ cal/degé.}$$

L'importance de l'écart entre la valeur de l'entropie molaire de vaporisation de l'eau et la valeur 20,5 de la loi de TROUTON permet de supposer l'azéotropisme du système pyridine-eau.

II. PRÉVISION APPUYÉE SUR UNE ÉQUATION D'ÉTAT. FORMULE PROPOSÉE**Prévision à partir d'une équation d'état.****Méthode de prévision.**

Soit une équation d'état, fonction de données thermodynamiques caractéristiques des constituants du mélange. Si ces données thermodynamiques se trouvent dans les tables de constantes, on peut parvenir à une formule simple de prévision. On arrive à une telle formule en écrivant une condition nécessaire et suffisante de l'azéotropisme :

$$\frac{dP}{dx} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d\Theta}{dx} = 0$$

Θ étant la température du mélange sous la pression P et de fraction molaire x , ou encore : $x = y$, x et y étant la fraction molaire d'un constituant respectivement dans la phase liquide et dans la phase vapeur.

Insuffisance des équations d'état.

Les relations de VAN LAAR, MARGULES ou SCATCHARD-HAMER comportent des paramètres seulement accessibles si l'on connaît la composition des constituants en équilibre dans chaque phase. De telles relations ne permettent une prévision de l'azéotropisme qu'après une étude préalable du système.

Intérêt de la relation de Prigogine.

La relation de PRIGOGINE (55) lie le coefficient d'activité dans la phase liquide à des constantes physiques des constituants pris à l'état pur. Ces constantes présentent donc l'intérêt d'être accessibles, sans passer par l'étude expérimentale du système. Il s'agit, en effet, de la température d'ébullition et de la chaleur de changement de phase des constituants purs.

Dans les conditions de validité d'une telle relation, conditions envisagées plus loin, il semble qu'une prévision de l'azéotropisme devienne possible.

Procédé thermodynamique de prévision de l'azéotropisme en système binaire.

Nous donnons le principe d'une méthode de prévision, applicable dans les limites de validité des relations de base utilisées.

Nous sommes parti d'une relation de PRIGOGINE (55) et de l'expression du coefficient d'activité des constituants d'un mélange binaire au point azéotrope.

Nous utiliserons les symboles classiques :

P : pression totale ;

p_1^0 : tension maximale de vapeur du corps 1, pris à l'état pur ;

Θ_1^0 : point d'ébullition du corps 1 pur ($^{\circ}\text{K}$) sous la pression P ;

Θ : température absolue d'équilibre ;

L_1^0 : chaleur latente de vaporisation du corps 1 pur ;

S_1^0 : entropie de vaporisation du corps 1 pur ;

R : constante des gaz parfaits (1 mole/g) ;

γ_1 : coefficient d'activité du corps 1 dans la phase liquide.

Relation proposée.

En appliquant la loi de distribution de NERNST à un état équititre d'équilibre sous une pression donnée, PRIGOGINE arrive à la relation :

$$\ln \gamma_1 = \frac{L_1^0}{R} \left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_1^0} \right) \quad [1]$$

qui suppose que L_1^0 est constant dans l'intervalle de température $|\Theta_1^0 - \Theta|$ et que la phase vapeur est idéale, la pression étant constante.

Sous cette forme, la relation (55) présente deux inconnues simultanées : la température azéotrope et le coefficient d'activité du corps 1, pour une composition du mélange correspondant à la composition azéotrope. La chaleur latente et le point d'ébullition du corps 1 pris à l'état pur se trouvent dans les tables de constantes physiques.

Mais on déduit immédiatement de la loi de DALTON qu'au point azéotrope :

$$P = \gamma_1 p_1^0 = \gamma_2 p_2^0 \quad [2]$$

Ce système suppose que la phase vapeur est idéale et que les coefficients d'activité correspondent à la composition azéotrope et à la pression azéotrope.

Si l'on combine la relation [1] à l'expression symétrique correspondant au deuxième constituant, on a :

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{L_1^0 - L_2^0}{R\Theta} + \tau \quad [3]$$

après avoir posé :

$$\tau = \frac{1}{R} \left(\frac{L_2^0}{\Theta_2^0} - \frac{L_1^0}{\Theta_1^0} \right)$$

ce qui nous permet d'expliciter le rôle joué par la règle de TROUTON correspondant à $\tau = 0$.

D'après les relations [2] et [3], il vient :

$$\left[\begin{array}{l} \ln \frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{L_1^0 - L_2^0}{R\Theta} + \tau \\ \tau = \frac{1}{R} \left(\frac{L_2^0}{\Theta_2^0} - \frac{L_1^0}{\Theta_1^0} \right) \end{array} \right] \quad [4]$$

C'est sur cette relation [4] que repose le procédé que nous proposons plus loin.

Intérêt de la relation établie.

Le seul terme indéterminé est la température azéotrope.

Les autres termes : chaleurs latentes des corps 1 et 2, tensions maximales de vapeur des corps 1 et 2 se trouvent dans les tables de constantes.

Le rapport $\frac{p_2^0}{p_1^0}$ correspond à la température azéotrope (que l'on ne connaît pas). On est, apparemment, en présence de la même difficulté que lorsque l'on avait le rapport $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$. Mais, en fait, on peut connaître, d'une façon simple, la variation de (p_2^0/p_1^0) , à partir des tables de constantes. Si nous avions laissé la forme $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, il n'aurait pas été possible d'en connaître les variations sans passer par l'expérience.

Procédé de prévision de l'azéotropisme.

Il s'agit de résoudre graphiquement l'équation :

$$\ln \frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{L_1^0 - L_2^0}{R\Theta} - \frac{1}{R} (S_1^0 - S_2^0)$$

S^0 représentant l'entropie de vaporisation des constituants pris à l'état pur :

$$S_1^0 = \frac{L_1^0}{\Theta_1^0}, \quad S_2^0 = \frac{L_2^0}{\Theta_2^0}$$

Le premier membre de l'équation se représente aisément en fonction de la température. Les tables de constantes permettent de dresser le tableau :

p_1^0	p_2^0	p_2^0/p_1^0	$\ln(p_2^0/p_1^0)$
---------	---------	---------------	--------------------

Il suffit de trois points pour avoir la courbe $\ln \frac{p_2^0}{p_1^0}$ en fonction de Θ (la courbe est pratiquement une droite), ce qui permet une bonne précision dans la résolution graphique.

Le second membre se représente également en fonction de la température. Puisque $L_1^0, L_2^0, S_1^0, S_2^0$ sont donnés dans les tables de constantes, on a effectivement l'hyperbole $\frac{k}{\Theta} + k'$ où :

$$k = (L_2^0 - L_1^0)/R$$

$$k' = -(S_1^0 - S_2^0)/R$$

En pratique, la représentation donne une droite, étant donné l'échelle et l'intervalle de température considérés.

Si les courbes se coupent, on a un azéotrope. Le point d'intersection vérifie notre relation. L'abscisse du point d'intersection est la température azéotropique.

Vérification de la relation $\ln \frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{L_1^0 - L_2^0}{R \Theta} - \frac{S_1^0 - S_2^0}{R}$.

Nous avons calculé séparément, pour des systèmes azéotropiques connus, les deux membres de notre relation.

Nous portons en abscisse le terme $\ln (p_2^0/p_1^0)$ et en ordonnée le terme $(L_1^0 - L_2^0)/R \Theta - (S_1^0 - S_2^0)/R$. Ainsi, la formule est représentée par une droite d'équation :

$$y = x$$

en posant :

$$x = \ln (p_2^0/p_1^0)$$

$$y = (L_1^0 - L_2^0)/R \Theta - (S_1^0 - S_2^0)/R$$

Les points calculés, à partir des valeurs que l'on trouve dans les tables de constantes (31), se disposent au voisinage de la droite $y = x$, comme le montre le tableau VI suivant :

TABLEAU VI.

Étude de la précision de la formule présentée.

Nous avons constaté que, lorsque l'on cherche à vérifier l'exactitude de la relation en calculant séparément les deux membres, supposant connue la température azéotropique, l'accord est satisfaisant. Mais, si l'on cherche à calculer la température azéotropique, en utilisant cette relation on tombe dans une large incertitude relativement à la valeur de cette température.

La relation présentée peut se mettre sous la forme générale :

$$y = a + \frac{b}{\Theta} = a' + \frac{b'}{\Theta} \quad [5]$$

On a, par différentiation :

$$\frac{b - b'}{\Theta^2} d\Theta = da - da' + \frac{db - db'}{\Theta} \quad [6]$$

Le second membre correspond à la différentiation de [5] en supposant Θ constant. On est donc en présence de l'expression exacte de la différence $y_1 - y_2$, entre les deux membres de l'équation [5], lorsque y_1 et y_2 sont calculés séparément en supposant Θ connu.

L'équation différentielle [6] s'écrit, en posant $|y_1 - y_2| = \Delta y$:

$$\frac{|b - b'|}{\Theta^2} d\Theta = \Delta y$$

D'où :

$$\Delta\Theta = \frac{\Theta^2}{|b - b'|} \Delta y \quad [7]$$

relation qui rend compte des possibilités de l'expression [5] proposée.

Ordre de grandeur de l'incertitude sur Θ calculé.

D'une façon plus générale, on peut dire que $\Delta\Theta$ vaut environ 1 000 Δy .

On peut porter les valeurs moyennes :

$$\Theta = 300^\circ \text{ K}, \quad |b - b'| = 100$$

dans l'expression [7] d'où :

$$\Delta\Theta \simeq 1\,000 \Delta y$$

comme ordre de grandeur.

Conclusion générale.

La forme hyperbolique de l'expression proposée explique la difficulté d'obtenir une grande précision sur Θ . Pour avoir Θ à 1°C près, il faut que les deux membres concordent à 0,001 près.

III. FORMULE EMPIRIQUE DE PRÉVISION DE L'ÉVOLUTION AZÉOTROPIQUE AVEC LA PRESSION

L'évolution azéotropique avec la pression peut être prévue avec une approximation qui permet de calculer des températures azéotropiques satisfaisantes à toutes les pressions.

Présentation d'une formule empirique.

Nous avons effectivement constaté que le rapport de la température azéotropique Θ ($^\circ \text{ K}$) sous une pression donnée à la température d'ébullition Θ^0 ($^\circ \text{ K}$) de l'un quelconque des constituants du mélange, pris à l'état pur sous la pression azéotropique, conserve une valeur sensiblement constante, pour un même mélange, lorsque la pression varie :

$$\frac{\Theta}{\Theta^0} = K \quad [8]$$

Ainsi, nous avons effectué des mesures portant sur une gamme de pressions allant de 760 mm Hg jusqu'à 15 mm Hg, qui ont donné les résultats suivants :

TABLEAU VII.

PRESSION AZÉOTROPIQUE (mm Hg)	TEMPÉRATURE AZÉOTROPIQUE Θ ($^{\circ}$ K)	POINT D'ÉBULLITION Θ° DE L'EAU SOUS LA PRESSION AZÉOTROPIQUE	VALEUR DU RAPPORT $\frac{1}{K} = \frac{\Theta^{\circ}}{\Theta}$
760	365,9	373,1	1,01966
160	331,3	334,6	1,00995
157	331,1	334,2	1,00935
138	326,9	331,0	1,01253
70	310,1	317,6	1,02417
50	307,5	311,2	1,01202
40	303,1	307,2	1,01351
30	299,3	302,1	1,00934
15	290,1	209,7	1,00206

La valeur moyenne de K^{-1} est 1,01250. La variation relative de K^{-1} est de 1/100.

Application à l'étude de l'évolution azéotropique avec la pression.

Pratiquement, la relation [8] permet de calculer, d'une manière approchée, les températures azéotropiques à toutes les pressions, à partir des seules données :

- 1) Courbe de tension de vapeur de l'un quelconque des constituants du mélange, pris à l'état pur ;
- 2) La connaissance de la constante K (il suffit de connaître un point d'ébullition azéotropique, par exemple sous la pression normale).

Valeur théorique de la relation proposée.

La pression azéotropique P peut être représentée par une relation analogue à celle de CLAPEYRON pour les corps purs (55) :

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{\Theta} + C^{\text{te}} \quad [9]$$

(ΔH étant la chaleur molaire de vaporisation de l'azéotrope, R la constante des gaz parfaits).

Pour deux températures azéotropiques Θ_1 et Θ_2 les pressions correspondantes, P_1 et P_2 satisfont à la relation :

$$\ln \left| \frac{P_2}{P_1} \right| = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{\Theta_2} - \frac{1}{\Theta_1} \right)$$

La relation de CLAPEYRON appliquée à l'un des constituants du mélange aux températures Θ_1° et Θ_2° sous les pressions de vapeur respectives p_1° et p_2° s'écrit :

$$\ln \left| \frac{p_2^{\circ}}{p_1^{\circ}} \right| = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{\Theta_2^{\circ}} - \frac{1}{\Theta_1^{\circ}} \right)$$

ΔH° étant la chaleur molaire de vaporisation.

Si l'on choisit les températures de façon que :

$$P_2 = p_2^0 \quad \text{et} \quad P_1 = p_1^0$$

on a l'expression unique :

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_2^0} \cdot \frac{\Theta_1}{\Theta_1^0} = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \cdot \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_2^0 - \Theta_1^0} \quad [10]$$

Dans l'approximation de la relation [9] et de celle de CLAPEYRON : $\Delta H/\Delta H^0 = C^{te}$, la relation $\frac{\Theta}{\Theta^0} = C^{te}$ est exacte dans l'hypothèse où :

$$(\Theta_2 - \Theta_1)/(\Theta_2^0 - \Theta_1^0) = C^{te}$$

On est amené à une relation, applicable à l'azéotropisme, analogue à celle de DUHRING (18), relative aux corps purs. Une telle analogie rejoint le fait, en ce qui concerne le point d'ébullition, que l'azéotrope se comporte comme un corps pur.

Détermination expérimentale de l'azéotropisme

I. ISOBARES D'ÉBULLITION ET DE ROSÉE DU SYSTÈME PYRIDINE-EAU

Le système pyridine-eau a été relativement peu étudié. ZAWIDSKI (72) a donné les courbes isothermes. Mais ces mesures présentent une précision parfois insuffisante, puisque la courbe des pressions partielles coupe la droite idéale : ce qui ne doit pas se rencontrer. L'auteur reconnaît avoir des doutes sur la pureté de la pyridine employée. EWERT (19) donne les courbes isothermes à 20,25 et 30° C.

Quand nous achevions cette étude, les isobares d'ébullition et de rosée sous 760 mm Hg n'avaient pas encore fait l'objet de publications. R. T. FOWLER (23) a, par la suite, publié des isobares de ce système, sous pression réduite.

Purification de la pyridine.

L'imprécision qui a pu exister dans les travaux relatifs à la pyridine est, dans une large mesure, imputable à la difficulté d'obtenir de la pyridine suffisamment pure.

Impuretés possibles de la pyridine.

Les types possibles d'impuretés de la pyridine sont :

- 1) Les homologues méthylés de la pyridine ;
- 2) L'eau absorbée par la pyridine, fortement hygroscopique.

Résolution du mélange de pyridine et de ses dérivés méthylés.

La technique employée consiste à engager la pyridine dans des molécules organo-métalliques, sans que les dérivés méthylés de la pyridine participent à ce genre de réaction.

Nous avons utilisé la formation d'un complexe de la pyridine avec le chlorure de zinc, conformément à la méthode de HEAP, JONES et SPEAKMAN (29).

Déshydratation de la pyridine.

Dans la méthode envisagée (53), une pyridine contenant moins de 1 % d'eau est soumise à une lente distillation. Le produit est recueilli lorsque la température se stabilise vers 115° C.

Eau employée.

Nous avons pris une eau bidistillée sur permanganate de potassium.

Pureté des constituants du système étudié.

Les produits utilisés présentaient les critères suivants de pureté comparables aux données de la littérature (19, (30), (42), (59), (67), (68), (73) (tableau ci-dessous) :

Pyridine	Eau
$115,3 < \theta_{\text{ébullition}}^{760} < 115,4$	$\theta_{\text{ébullition}}^{760} = 100,0^{\circ} \text{C}$
$n_D^{25} = 1,5074$	$n_D^{25} = 1,3324$
$d_4^{25} = 0,9775$	$d_4^{25} = 0,9984$

Mode de dosage.

Observons que les indices de réfraction de l'eau et de la pyridine sont très différents. Nous utiliserons cette propriété physique pour doser les mélanges, après avoir établi une courbe d'étalonnage à partir des mesures traduites par le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION
AVEC LA COMPOSITION.

POIDS D'EAU (%)	INDICE DE RÉFRACTION DU MÉLANGE A 25° C : n_D^{25}
29,6	1,4560
48,5	1,4230
49,9	1,4200
69,5	1,3860
86,6	1,3560
89,0	1,3520
90,6	1,3470
94,0	1,3420
94,7	1,3408
96,4	1,3388
96,6	1,3375

TABLEAU IX.

INDICE (25° C) DES PHASES EN ÉQUILIBRE.

TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE (° C) (P = 760 mm Hg)	INDICES A 25° C	
	Phase liquide	Phase vapeur
115,3	1,5074	1,5074
94,2	1,4745	1,4540
93,2	1,4670	1,4465
92,9	1,4570	1,4410
92,8	1,4300	1,4325
94,0	1,3435	1,4195
96,3	1,3345	1,3820
98,4	1,3330	1,3520

Établissement des isobares.

Appareillage.

Nous avons utilisé l'ébulliomètre d'OTHEMER (49), (54).

Afin de nous garantir contre la surchauffe, nous avons attendu plus de trois heures avant de considérer l'appareil en régime stationnaire.

Notre thermomètre au cinquième de degré a été étalonné avec un thermomètre de la trousse d'ANSCHUTZ.

Résultat des mesures.

Les indices sont déterminés avec un réfractomètre d'ABBE. Le tableau IX rassemble nos résultats.

En nous référant à la courbe d'étalonnage, nous déduisons le tableau suivant :

TABLEAU X.
ISOBARES D'ÉBULLITION ET DE ROSÉE. $P = 760$ mm Hg.

TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE (° C)	COMPOSITION EN EAU (poids %)		COMPOSITION EN EAU (moles %)		COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ	
	Liquide	Vapeur	Liquide	Vapeur	Liquide	Vapeur
115,3	0	0	0	0		1,00
94,2	18,50	30,00	50,09	65,25	1,61	1,36
93,3	23,00	34,50	56,73	70,00	1,57	1,59
92,9	28,50	37,75	63,64	72,67	1,48	1,53
92,8	44,00	42,50	77,52	76,44	1,28	2,14
94,0	93,50	50,00	98,44	81,44	1,03	23,35
96,3	98,25	71,00	99,60	91,40	1,03	39,00
98,4	99,50	89,00	99,90	97,20	1,03	47,60
100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	1,00	

D'où les courbes d'ébullition et de rosée, ci-contre (fig. 7).

Les isobares permettent de situer la température azeotropique à 92,8° C.

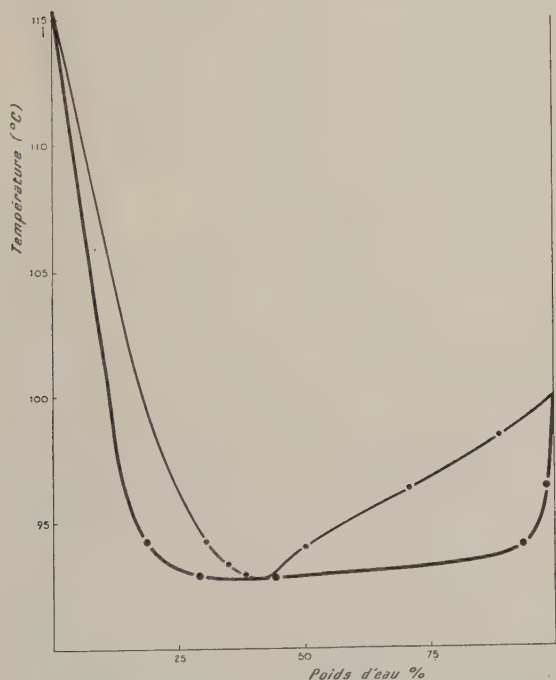


FIG. 7.
Isobares $p = 760$ mm. Pyridine-eau.

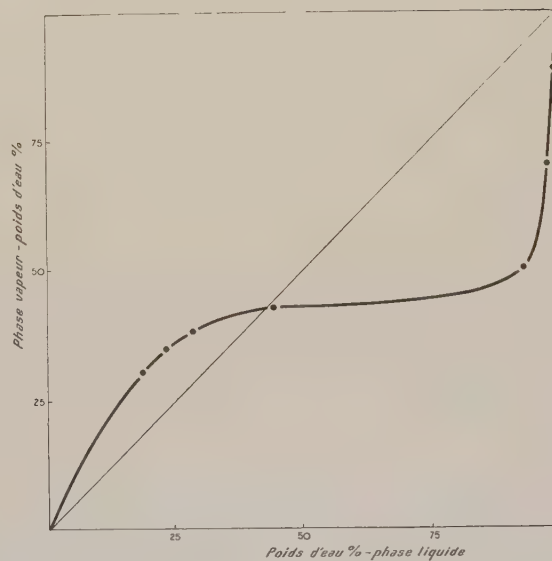


FIG. 8.

Le diagramme représentant la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide conduit à la composition azéotrope de 42 % d'eau en poids, soit 76,15 moles d'eau pour cent (fig. 8).

II. MÉTHODE DE DÉTERMINATION RAPIDE DES COORDONNÉES DU POINT AZÉOTROPIQUE COMPARAISON DE LA MÉTHODE PROPOSÉE A CELLE DU DIAGRAMME DE MAC CABE ET THIELE

Méthode de détermination rapide des coordonnées du point azéotrope.

La méthode que nous proposons repose sur la notion de volatilité relative.

Nous allons montrer que la volatilité relative est susceptible, après une légère transformation, de donner des résultats intéressant le domaine de l'azéotropisme.

Application à l'azéotropisme de la volatilité relative.

La volatilité relative α , définie en fonction des fractions molaires du constituant le plus volatil dans la phase liquide x et dans la phase vapeur y , par la relation classique :

$$\alpha = \frac{y}{x} \cdot \frac{1-x}{1-y} \quad [11]$$

prend la valeur $\alpha = 1$ au point azéotrope.

Nous chercherons à résoudre l'équation implicite en x et y :

$$\alpha = 1 \quad [12]$$

Soit une fonction :

$$\varphi = \alpha - 1 \quad [13]$$

qui, explicitée par rapport à x et à y , prend la forme :

$$\varphi = \frac{y-x}{x(1-y)} \quad [14]$$

Cette fonction présente les propriétés suivantes :

- 1) Elle s'annule au point azéotrope ;
- 2) Elle est positive avant le point azéotrope et négative après (ou inversement).

Au point de vue pratique, si l'on a, pour deux compositions différentes, $\varphi > 0$ et $\varphi < 0$, on est certain d'être en présence d'un azéotrope (propriété n° 2) ; si φ est toujours de même signe, le système est zéotropique. Pour déterminer rapidement le point azéotrope, il suffit (propriété n° 1) de résoudre l'équation :

$$\varphi = 0 \quad [15]$$

A cet effet, nous représenterons les fonctions ψ et τ qui sont les expressions de la fonction φ respectivement explicitée par rapport à x et à θ . Nous sommes conduit à résoudre graphiquement le système d'équations :

$$\psi = 0 \quad \text{et} \quad \tau = 0 \quad [16]$$

Dressons le tableau donnant les valeurs respectives de θ , x , y et φ pour différents états du système. Des valeurs de x et φ , d'une part, et de θ et φ , d'autre part, on déduit ψ et τ que l'on représente graphiquement. Ces courbes coupent respectivement l'axe des x et l'axe des θ pour des valeurs qui sont les solutions du système d'équations [16]. Trois ou quatre points expérimentaux suffisent pour donner le résultat.

Comparaison de la méthode proposée à la méthode des isobares d'ébullition et de rosée.

On pourra constater, sur deux exemples, qu'avec un nombre réduit de mesures on arrive à une précision aussi grande que par la méthode des isobares.

Premier exemple. Système méthanol-benzène.

FRITZWEILER et DIETRICH (24) ont déterminé les compositions x et y , dans des conditions isobares, à diverses températures. L'examen de ces données situe l'azéotrope entre les compositions $y = 0,610$ et $y = 0,625$ et les températures de $57,7$ et $57,6^\circ \text{C}$. D'où les coordonnées :

$$y = 0,6175; \quad \theta = 57,6^\circ \text{C}$$

Examinons le même système par la méthode proposée.

Nous n'utiliserons que trois points, au lieu de dix-sept, par la méthode précédente. Ces trois points ne sont pas nécessairement voisins du point azéotropique. Pour balayer d'une façon uniforme l'échelle des compositions, on cherche à obtenir trois points voisins de 25 %, 50 %, 75 %.

En calculant les fonctions φ conformément à la définition que nous en avons donnée, on a le tableau XI suivant :

TABLEAU XI.

FRACTION MOLAIRE		TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE ($^\circ \text{C}$)	φ
Liquide (x)	Vapeur (y)		
0,270	0,575	58,0	2,52
0,586	0,610	57,7	0,13
0,883	0,700	58,9	— 0,69

D'où la construction graphique (fig. 9).

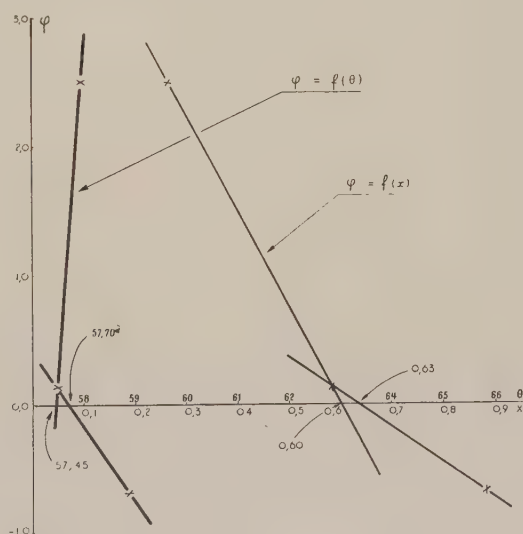


FIG. 9.

Interprétation du graphique.

L'interpolation linéaire nous donne les limites inférieures et supérieures des valeurs cherchées. Prenons les valeurs moyennes. Comparons-les aux données de la méthode des isobares (tableau XII).

TABLEAU XII.

Conclusion.

	MÉTHODE DES ISOBARES	MÉTHODE QUE NOUS PROPOSONS	DIFFÉRENCE ABSOLUE
x	0,6175	0,6150	0,0025
θ	57,65	57,57	0,075

Notre méthode donne, pour l'exemple envisagé, des résultats suffisamment approchés, en utilisant trois points seulement. Ces points ne sont pas nécessairement voisins du point azéotrope.

Deuxième exemple. Système sulfure de carbone-acétone.

ROSANOFF et EASELEY (58) donnent les résultats qui conduisent à situer l'azéotrope au voisinage immédiat de :

$$y = 0,66, \quad \theta = 39,1^{\circ} \text{C}$$

Étudions le même système par la méthode proposée.

Procédons comme précédemment. Le résultat de nos calculs permet de dresser le tableau XIII suivant :

TABLEAU XIII.

FRACTION MOLAIRES DE SULFURE DE CARBONE		TEMPÉRA- TURE D'ÉQUILIBRE (° C)	φ
x	y		
0,2912	0,5275	41,4	1,7
0,5360	0,6270	39,3	0,46
0,7894	0,7050	39,3	— 0,35

D'où le graphique (fig. 10) :

TABLEAU XIV.

	MÉTHODE DES ISOBARES	MÉTHODE PROPOSÉE	DIFFÉRENCE ABSOLUE
x	0,66	0,65	0,01
θ	39,1	38,9	0,2° C

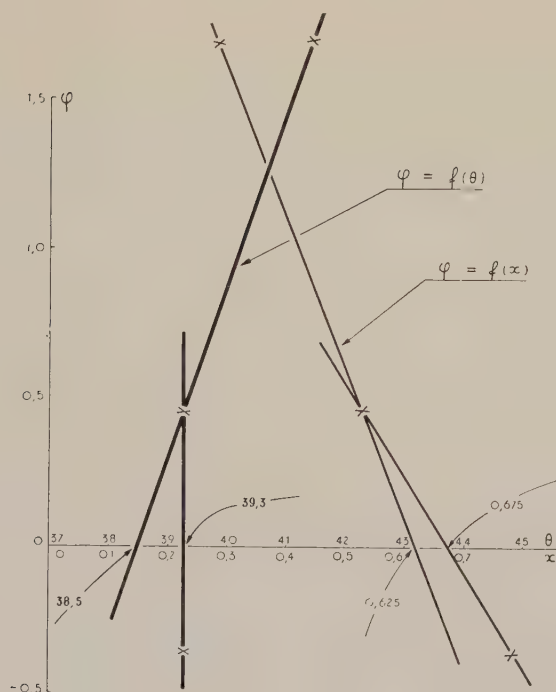


FIG. 10.

Interprétation du graphique.

La comparaison des deux méthodes apparaît sur le tableau XIV :

Conclusion.

Les résultats sont assez concordants.

Application de la méthode proposée au système pyridine-eau.

Appliquons la méthode proposée en considérant les compositions centésimales pondérales x^* et y^* des phases liquide et vapeur respectivement. Nous sommes amené à résoudre graphiquement une équation $\varphi^* = 0$.

La définition de φ^* est identique à celle que nous avons donnée pour φ , mais elle prend la forme :

$$\varphi^* = \frac{100(y^* - x^*)}{x^*(100 - y^*)} \quad [17]$$

Étude de la fonction φ^* pour le système pyridine-eau.

Consignons, sur le tableau XV suivant, le résultat de nos mesures et de nos calculs.

TABLEAU XV.
SYSTÈME PYRIDINE-EAU.
P = 760 mm Hg.

POIDS D'EAU (%)		TEMPÉRA- TURE D'ÉQUI- LIBRE (° C)	φ^*
Liquide	Vapeur		
23	34,5	93,3	0,765
28,5	37,75	92,9	0,525
93,5	50,00	94,0	— 0,9305

D'où la construction graphique (fig. 11) :

La lecture du graphique donne, pour intersections des deux courbes φ^* avec l'axe des abscisses :

$$\begin{aligned} x^* &= 43,5 \% \text{ (point X)} \\ \theta &= 92,6 \text{ (point T)} \end{aligned}$$

La littérature (3) donne les valeurs :

$$\begin{aligned} x &= 43 \% \text{ (poids d'eau)} \\ \theta &= 92,6^\circ \text{C} \end{aligned}$$

Comparaison avec nos mesures des isobares.

Nos mesures isobares, sous 760 mm Hg, nous ont conduit aux coordonnées azéotropiques :

$$\theta = 92,8^\circ \text{C} ; \quad x^* = 42 \%$$

D'où le tableau XVI suivant :

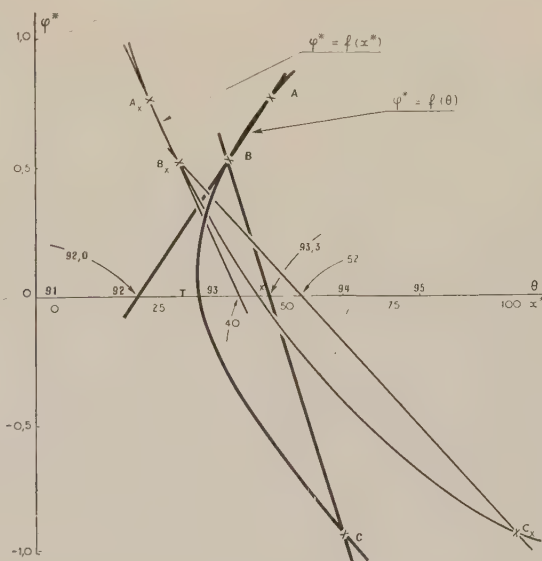


FIG. 11.

TABLEAU XVI.

COMPARAISON DES DEUX MÉTHODES.

MÉTHODE DES ISOBARES		MÉTHODE PROPOSÉE	VALEUR DE LA LITTÉRATURE
x θ	42 % 92,8° C	43,5 % 92,6° C	43 % N. A. LANGE, 1949 (40) 92,6 N. A. LANGE, 1949 (40)

Conclusion.

Les deux méthodes donnent des résultats concordants.

La méthode proposée présente les avantages suivants :

a) *Rapidité* :

Il suffit de trois points pour la représentation graphique de φ . Ces points ne sont pas nécessairement voisins des coordonnées du point azéotropique.

b) *Précision* :

La représentation des isobares, tout en nécessitant un nombre important de points expérimentaux, conduit souvent à une incertitude large sur les compositions. Les isobares du système pyridine-eau présentent, en effet, un net méplat. Il faut avoir recours au tracé de la courbe $y = f(x)$ pour parvenir à une valeur satisfaisante de la composition. La méthode faisant appel à la représentation de $y = f(x)$ a l'inconvénient de ne pas donner la température azéotropique.

c) *Association aisée à la méthode des isobares* :

Puisque nous utilisons θ , x et y , il est facile d'appliquer notre méthode simultanément avec celle des isobares.

Comparaison de la méthode proposée et de l'utilisation du diagramme de Mac Cabe et Thiele.

L'intersection du diagramme de MAC CABE et THIELE (45) et de la droite $y = x$ représente, par définition, la composition azéotropique. Nous avons comparé cette méthode à la méthode que nous proposons (36).

Nous avons représenté, pour avoir des résultats comparables, un même nombre de points pour chaque méthode, et ces points correspondent aux mêmes valeurs x de la composition de la phase liquide.

Les graphiques des figures 12, 13, 14 conduisent à des résultats, relativement à la composition azéotropique, rassemblés sur les tableaux XVII, XVIII, XIX.

Conclusion :

Les résultats acquis par ces deux méthodes sont concordants.

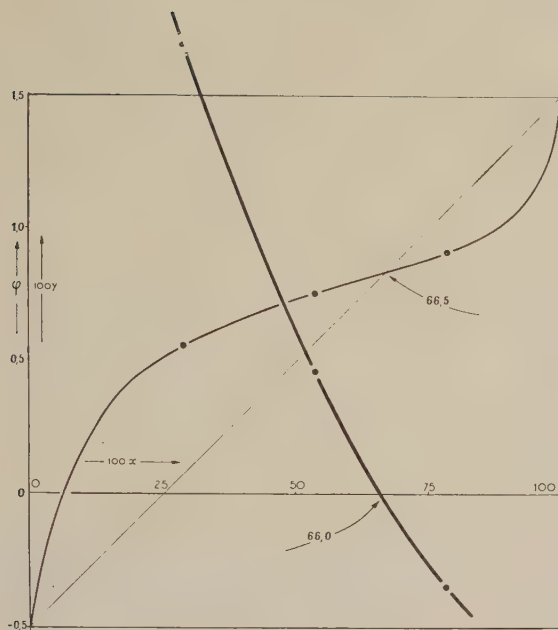


FIG. 12.

TABLEAU XVII.

SYSTÈME SULFURE DE CARBONE-ACÉTONE.

MÉTHODE $y = f(x)$	MÉTHODE PROPOSÉE
0,665	0,660

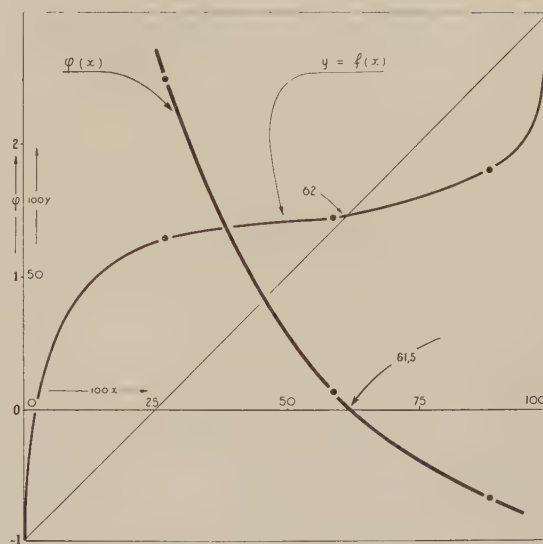


FIG. 13.

TABLEAU XVIII.

SYSTÈME MÉTHANOL-BENZÈNE.

MÉTHODE $y = f(x)$	MÉTHODE PROPOSÉE
0,620	0,615

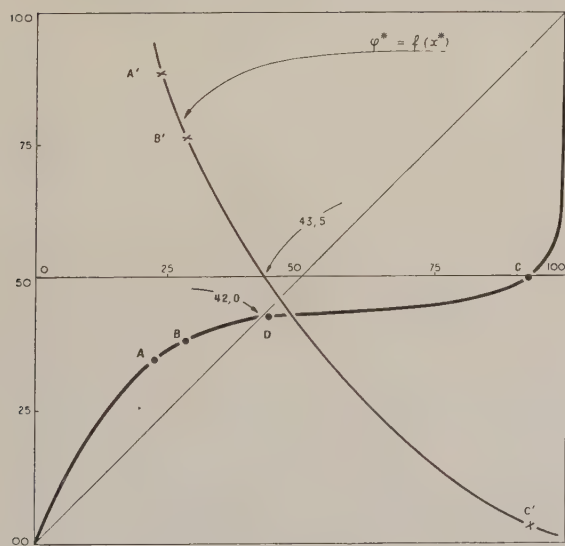


FIG. 14.

TABLEAU XIX.

SYSTÈME PYRIDINE-EAU.

MÉTHODE $y = f(x)$	MÉTHODE PROPOSÉE	VALEUR DANS LA LITTÉRATURE
42 %	43,5 %	43 % LANGE (40)
Avec 4 points A, B, C, D	Avec 3 points A', B', C'	

La méthode proposée n'a fait appel qu'à trois points. On peut donc, dans certains cas, atteindre rapidement un résultat suffisamment précis.

Il est, de plus, possible d'utiliser simultanément les deux méthodes qui constituent un contrôle mutuel.

III. ÉVOLUTION DU POINT AZÉOTROPIQUE DU SYSTÈME PYRIDINE-EAU AVEC LA PRESSION

Une prévision du déplacement azéotrope, indépendante de toute détermination expérimentale, n'est pas impossible.

1) Les lois de BAKHUIS ROOZEBOOM (1) et de VREVSky (71) permettent de prévoir le sens du déplacement azéotrope. Elles ne donnent cependant pas les coordonnées azéotropiques.

2) Une méthode graphique d'évaluation des coordonnées azéotropiques en fonction de la pression (6) nécessite la détermination des coefficients d'activité, soit par expérimentation directe sur toute l'étendue des titres, soit à partir de l'équation de VAN LAAR (69), dont les paramètres s'évaluent en passant par l'expérience.

3) Les procédés de NUTTING et HORSLEY (48) permettent d'évaluer les bornes de l'azéotropisme à partir de la courbe expérimentale d'ébullition de l'azéotrope.

4) On peut atteindre rapidement la courbe d'ébullition de l'azéotrope. Nous avons, en effet, proposé une méthode rapide de calcul de la température azéotrope pour toute pression (37).

En présence du caractère encore quelque peu inachevé des procédés de prévision, la détermination expérimentale présente toujours un intérêt certain.

Technique envisagée pour le système pyridine-eau.

Nous avons étudié expérimentalement l'évolution du point azéotrope avec la pression dans l'intervalle $160 = 15$ mm Hg.

A peu près simultanément, FOWLER (23) a entrepris cette étude, pour une gamme de pressions comprises entre 758 et 120 mm Hg, en établissant diverses courbes isobares.

Nous avons appliqué une méthode différente. Elle serait plus sûre que celle des isobares, qui présentent, pour le système envisagé, un net méplat au point azéotrope. D'autre part, nous avons attaché une grande importance à la pureté des constituants du mélange étudié.

Nos résultats, quant à la composition azéotrope, diffèrent de ceux de FOWLER.

Les données assez fragmentaires de ZAVIDSKI (72), de PARISELLE (51) et de JONES et SPEAKMAN (35) ne nous permettent pas de trancher nettement la question. La variation de la composition azéotrope avec la pression est faible vis-à-vis de l'ordre de grandeur de l'incertitude présentée par les procédés expérimentaux envisagés par ces auteurs. JONES et SPEAKMAN, dans leur étude appliquée à une gamme de pressions comprises entre 235,5 et 767 mm Hg, observent des densités dont la variation n'affecte que la cinquième décimale et les données ne varient pas de façon monotone.

Nous pouvons, tout au plus, observer que les conclusions de l'étude de EWERT (19) concernant les isothermes 20, 25 et 30°C de ce système coïncident avec nos résultats qui s'accordent, par ailleurs, avec la règle de BAKHUIS ROOZEBOOM (1) et celle de VREVSky (71) relatives au déplacement azéotrope.

Procédé expérimental.

Nous avons utilisé le système de production du vide précédemment décrit.

Nous avons pris un mélange de composition voisine de celle de l'azéotrope présumé. Placé dans le ballon B, ce mélange est soumis à une première distillation sous la pression constante P (fig. 15). On recueille un certain distillat dans l'Erlenmeyer E. On prend l'indice de réfraction de ce distillat. Ce distillat est ensuite placé dans le ballon B (préalablement lavé et séché) pour être soumis à une nouvelle distillation. Si le nouveau condensat présente le même indice de réfraction que le mélange contenu dans le ballon, on est certain d'être en présence du mélange azéotrope correspondant à la pression imposée au système. Si l'on a eu soin de repérer la température d'ébullition, on a la température azéotrope.

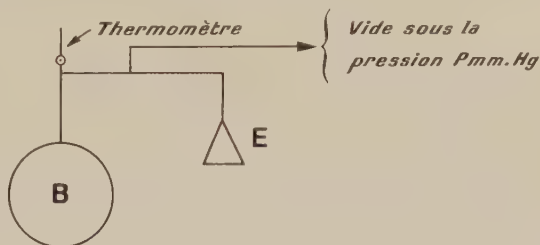


FIG. 15.

Si l'on dose les mélanges par réfractométrie, on atteint une bonne précision, les indices des constituants du mélange, pris à l'état pur, différant considérablement :

$$n_D^{25} (\text{pyridine}) = 1,5074$$

$$n_D^{25} (\text{eau}) = 1,3324$$

L'identité des indices des mélanges B et E constitue un critère sérieux de validité de la composition azéotrope, dans la précision de l'analyse réfractométrique.

Résultats expérimentaux. Courbe azéotrope.

Le résultat de nos mesures est traduit par le tableau XX suivant :

On en déduit aisément la courbe d'ébullition de l'azéotrope pyridine-eau (ligne azéotrope) que l'on peut représenter dans les deux systèmes suivants :

TABLEAU XX.

PRESSION AZÉOTROPIQUE (mm Hg)	TEMPÉRATURE AZÉOTROPIQUE (° C)	INDICE DU MÉLANGE	COMPOSITION AZÉOTROPIQUE
15	17,0	1,4485	33,25
30	26,2	1,4450	35,00
40	30,0	1,4445	35,75
50	34,4	1,4443	35,90
70	37,0	1,4440	36,00
138	53,8	1,4420	37,00
157	58,0	1,4413	37,30
160	58,2	1,4392	38,5

1) Pression azéotrope en fonction de la température azéotrope ;

2) Logarithme décimal de la pression azéotrope en fonction de l'inverse de la température azéotrope exprimée en degrés Kelvin.

Les données de ces déterminations vérifient une formule empirique que nous avons proposée pour prévoir le déplacement azéotrope (37).

Position de la ligne azéotrope.

Dans les deux systèmes de représentation, la ligne azéotrope est au-dessus des courbes d'ébullition de l'eau et de la pyridine pures. Cela était prévisible ; l'azéotrope étudié étant un azéotrope positif.

Cette étude montre que la composition de nos mélanges azéotropiques augmente en eau à mesure que la pression azéotropique augmente. Ces résultats vérifient les règles du déplacement azéotropique.

Vérification des règles du déplacement azéotropique.

1. La règle de Bakhuis-Roozeboom (1) est satisfaite.

Nous sommes en présence d'un azéotrope positif. La composition de l'azéotrope varie, en fonction de la température, dans le sens du composant pour lequel la pente de la courbe des tensions de vapeur en fonction de la température est la plus grande ; ici l'eau.

2. La règle Vrevsky (71) est satisfaite.

En présence d'un azéotrope positif, une augmentation de la température élève le titre azéotropique du constituant qui a la plus grande chaleur molaire de vaporisation. Il s'agit ici de l'eau.

Nous avons calculé, à partir des données des *International Critical Tables*, les chaleurs molaires :

$$L_{115^{\circ}\text{C}}^{(\text{eau})} = 9\,500 \text{ cal/g};$$

$$L_{114,1^{\circ}\text{C}}^{(\text{pyridine})} = 8\,600 \text{ cal/g}.$$

Conclusion.

Nous sommes partis de produits très purs. La méthode expérimentale envisagée semble préférable, pour le système pyridine-eau, à celle des isobares qui présente une certaine incertitude sur la composition azéotropique. Le dosage par réfractométrie, entrepris ici, est plus précis que la densimétrie.

Nous trouvons qu'une diminution de la pression azéotropique enrichit la composition de l'azéotrope en pyridine, ce qui est conforme aux règles de BAKHUIS-ROOZEBOOM et de VREVSKY et s'accorde avec l'étude expérimentale de EWERT.

Nos résultats expérimentaux, ainsi que ceux de FOWLER relatifs au déplacement de la température azéotropique, vérifient notre formule empirique de prévision de cette évolution.

TROISIÈME PARTIE

ÉCHANGE DE MATIÈRE ENTRE PHASES

I. DÉTERMINATION DES UNITÉS DE TRANSFERT

L'efficacité d'une colonne à rectifier est souvent exprimée par son équivalence en plateaux théoriques. Pour un garnissage, on envisage la hauteur équivalente à un plateau théorique dans des conditions expérimentales déterminées.

Un point de vue plus récent substitue aux notions précédentes, le nombre d'unités de transfert et la hauteur de l'unité de transfert.

Les deux conceptions conduisent à des valeurs numériques suffisamment voisines pour qu'il ne soit pas permis, sur ce plan, de préciser lequel des deux points de vue est préférable. Cet accord (8), assez curieux a priori, s'explique par l'analogie d'équations telles que celles de LEWIS (43) et de CHILTON et COLBURN (10).

Cependant, pour interpréter l'évolution progressive des titres du liquide et de la vapeur, comme c'est le cas dans les colonnes à garnissage et la rectification en tube vide, le nombre d'unités de transfert, grandeur essentiellement continue, doit conduire à une représentation plus correcte des phénomènes.

Définition et évaluation des unités de transfert.

Le nombre N_G d'unités de transfert pour la phase vapeur est défini (10) par l'intégrale suivante :

$$N_G = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} \quad [18]$$

dans laquelle y^* est la composition de la vapeur qui serait en équilibre thermodynamique avec le liquide de composition x , en un point donné de la colonne où la composition réelle de la vapeur est y . Les limites d'intégration y_1 et y_2 représentent les compositions respectives de la vapeur à la base et au sommet de la colonne. Nous exprimerons ces compositions en fraction molaire du constituant le plus volatil.

En ce qui concerne le calcul de N_G , il faut distinguer deux cas suivant que la volatilité relative $\alpha = \frac{y^*}{1-y^*} \cdot \frac{1-x}{x}$ est ou n'est pas constante.

1. Volatilité relative constante.

L'expression précédente de α permet d'expliciter y^* par rapport à x .

Le calcul de N_G s'obtient alors par une quadrature :

$$N_G (1,2) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_2}{x_1} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1 - x_1}{1 - x_2} \quad [19]$$

après le changement de variable $y = x$ exprimant le fonctionnement sous reflux total.

2. Volatilité relative non constante.

Dans un tel cas, l'intégration graphique ou mécanique devient nécessaire. On peut simplifier le problème en dressant des tableaux de valeurs de l'intégrale indéfinie N_G en fonction de x . Les valeurs $N_G (1,2)$ s'obtiennent par la différence des valeurs correspondant à x_2 et x_1 .

Pour l'établissement de tels tableaux, CHAHVEKILIAN (8) applique la relation [19] dans un intervalle élémentaire (x, x') de composition assez petit pour que l'on puisse supposer α constant. Par ce procédé, la fonction $N_G = N_G (x)$ s'obtient facilement par sommation, une fois fixées les valeurs de α au milieu de chacun des intervalles (x, x') envisagés.

Nous procéderons par une méthode quelque peu différente.

Principe de la méthode envisagée.

La méthode que nous utiliserons donne des résultats comparables à ceux de la méthode qui précède. Au lieu de nous reposer sur l'usage de la volatilité relative, on se basera sur les résultats expérimentaux du diagramme de MAC CABE et THIELE. Nous éviterons ainsi le calcul préliminaire de $\alpha (x, x')$ pour chacun des intervalles (x, x') considérés. Il y a équivalence des deux procédés, puisque α s'évalue à partir du même diagramme.

Nous divisons l'intervalle pratique de compositions x en intervalles élémentaires suffisamment petits pour que dans chacun d'eux $1/(y^* - y)$ puisse être supposé constant et égal à sa valeur $\bar{1}$ au milieu de l'intervalle. Les abscisses x de l'origine et x' de l'extrémité d'un tel intervalle nous permettent d'évaluer la variation de N_G , pour un fractionnement de la colonne sous reflux total, par l'expression :

$$N_G = \int_x^{x'} \frac{dx}{y^* - y} = \bar{1} (x' - x) \quad [20]$$

La fonction $N_G = N_G(x)$ s'obtient alors facilement par sommation, une fois fixée la valeur de N_G pour une abscisse donnée x_0 . On prendra, par exemple, $N_G(x_0) = 0$.

Résultats de la méthode envisagée.

Nos calculs reposent sur les données expérimentales de STORROW et WILSON (63), concernant l'équilibre liquide-vapeur du système tétrachlorure de carbone-benzène. Le choix de ce mélange permettra une comparaison de nos résultats avec la méthode de CHAHVEKILIAN (8).

Le tableau XXI traduit nos calculs.

TABLEAU XXI.

VALEUR DE L'INTÉGRALE $N_G = N_G(x)$ EN FONCTION DE LA COMPOSITION ET DE L'INDICE DE RÉFRACTION POUR LE MÉLANGE $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$ (*).

INDICE DE RÉFRACTION	FRACTION MOLAIRES DE CCl_4		VALEUR MOYENNE DE $1/(y^* - x)$	$N_G = \frac{dx}{y^* - x}$
	x	y^*		
1,4939	0,10	0,119		0
1,4899	0,20	0,227	44,9	4,49
1,4858	0,30	0,329	35,8	8,07
1,4817	0,40	0,427	35,8	11,65
1,4777	0,50	0,523	40,3	15,68
1,4736	0,60	0,618	49,5	20,63
1,4696	0,70	0,713	66,25	27,255
1,4655	0,80	0,808	101	37,355
1,4614	0,90	0,906	145,75	51,930
1,4573	1,00	1,00	∞	∞

(*) Le niveau de référence des nombres d'unité de transfert a été arbitrairement fixé à la composition $x = 0,1$. Les calculs supposent le reflux total.

Valeur de la méthode.

Nous n'avons naturellement pas les mêmes valeurs absolues de l'intégrale indéfinie N_G que CHAHVEKILIAN (8) pour une même valeur de x . Cela tient au fait que nous n'avons pas pris le même niveau de référence. Nous devons donc comparer les intégrales définies $N_G(1,2)$ pour un même enrichissement donné (x_1, x_2) . C'est d'ailleurs l'intégrale définie $N_G(1,2)$ qui est, au sens de COLBURN (10), le nombre d'unités de transfert.

Nous allons comparer les résultats les plus divergents d'une méthode à l'autre. A cet effet, nous dresserons le tableau donnant $N_G(x)$ pour des valeurs de x uniformément distribuées dans l'échelle des compositions et s'écartant de $\Delta x = 0,1$. On calculera l'écart entre les valeurs $N_G(x)$ obtenues par les deux méthodes. Nous comparerons les intégrales définies. Les résultats de cette étude sont rassemblés sur le tableau XXII suivant :

TABLEAU XXII.

INDICE DE RÉFRACTION	VALEURS DE N_G (1,2)		DIFFÉRENCE ENTRE LES DEUX MÉTHODES	
	Méthode envisagée	CHAHVEKILIAN	absolues	relatives
1,4939	0	0	0	0
1,4899	4,49	4,26	0,23	0,051
1,4858	8,07	7,90	0,17	0,021
1,4817	11,65	11,48	0,17	0,014
1,4777	15,68	15,37	0,31	0,019
1,4736	20,63	20,34	0,29	0,014
1,4696	27,25	26,63	0,62	0,023
1,4655	37,25	37,76	0,59	0,015
1,4614	51,93			
1,4573	∞			

Les deux méthodes, dans le cas le plus défavorable décelé, coïncident avec une précision de 5/100. Hors ce cas isolé, toutes les autres valeurs concordent avec une précision de 2/100. D'un autre point de vue, la méthode présentée est rapide.

II. RÉSISTANCE AU TRANSFERT DE MATIÈRE ENTRE PHASES

La hauteur globale H_G de l'unité de transfert liée aux paramètres de la phase vapeur :

$$H_G = \frac{Z}{N_G} = \frac{G}{K_G a} \quad [21]$$

s'exprime (16) en terme de résistance au transfert $\frac{1}{K_G a}$, en appelant :

Z : la hauteur de la colonne ;

G : le débit molaire de la phase gazeuse par unité de section droite de la colonne ;

$(K_G a)$: le coefficient global de transfert qui est le nombre de molécules diffusées par unité de temps, unité de volume et unité de différence de fraction molaire où apparaît l'aire a de la surface d'échange par unité de volume ;

N_G : le nombre d'unités de transfert.

De même, en appelant $(k_G a)$ et $(k_L a)$ les coefficients spécifiques de la diffusion dans les films gazeux et liquide respectivement, on définit les résistances spécifiques $\frac{1}{k_G a}$ et $\frac{\bar{m}}{k_L a}$ des films de vapeur et de liquide, où $\bar{m}$ est la valeur moyenne de la pente de la courbe d'équilibre, et les hauteurs individuelles h_G et h_L correspondantes :

$$h_G = \frac{G}{k_G a} ; \quad h_L = \frac{L}{k_L a}$$

L étant le débit du liquide.

CHAHVEKILIAN (8), étudiant la rectification en tube vide de faible diamètre, constate un relèvement systématique de la courbe de variation du nombre d'unités de transfert en fonction de la vitesse des fluides, au voisinage de l'engorgement. Cette anomalie, non observée dans les colonnes

de diamètres plus importants, a conduit CHAHVEKILIAN à supposer un accroissement de la surface d'échange et à modifier ses équations qui lui ont alors permis de conclure indirectement que la résistance de la phase liquide était nettement plus considérable que celle de la phase vapeur.

A. BOGNER (3), avec un appareillage voisin, constate plutôt un abaissement de la courbe en question et ses données lui permettent de vérifier, dans le régime turbulent, pour deux valeurs du nombre de Reynolds ($\mathcal{R}_G = 3\,000$; $\mathcal{R}_G = 5\,000$), la formule de GILLILAND et SHERWOOD (26) en écrivant, dans l'expression de la hauteur du tube utilisée par CHAHVEKILIAN (8), que la résistance du liquide est nulle. Le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_G$ de la phase gazeuse est défini par l'expression :

$$\mathcal{R}_G = dv \frac{\mu}{\eta}$$

où : d est le diamètre du tube, v la vitesse linéaire du gaz, μ et η la masse spécifique et la viscosité absolue du mélange gazeux respectivement.

Nous avons tenté de lever cette indétermination avec l'appareillage de ces auteurs auquel nous avons ajouté un stabilisateur de tension assurant la constance du régime d'écoulement.

A cet effet, nous avons cru devoir étudier préalablement le comportement thermique du tube de rectification afin d'insister sur le procédé proposé, ainsi que sur l'obtention d'une composition moyenne stable.

Quant à l'importance relative de la résistance des phases en présence, nous envisageons la détermination directe des résistances individuelles. Ceci permet de parvenir à une conclusion qui porte sur l'ensemble des régimes d'écoulement. De plus, les valeurs absolues obtenues présentent une portée plus large que toute évaluation, seulement relative des résistances spécifiques. Il devient possible, en particulier, d'établir la loi empirique de variation de chacune des hauteurs h_G, h_L , individuelles en fonction du nombre de Reynolds, dans les deux domaines d'écoulement laminaire et turbulent. Ces considérations peuvent mener à la conclusion d'une structure commune possible des expressions des hauteurs h_G, h_L dans les divers domaines d'écoulement. Structure que nous précisons ici, en analysant le rôle joué par le diamètre de la colonne et le nombre de Schmidt.

Étude du comportement thermique du tube de rectification et méthode envisagée.

Quelques observations.

On n'insiste jamais sur le problème, peut-être modeste, de la mise en régime du tube de rectification, qui nous a pourtant fort gêné.

Pour une intensité de courant déterminée, un délai est nécessaire avant de parvenir à l'observation d'un temps (débit) constant. Seul le régime cinématique est alors atteint. On peut, en effet, constater que si la base de la colonne est chaude, le sommet, à cause de la mauvaise conductibilité thermique du verre, est encore relativement froid. Ceci conduit à des conclusions inexacts sur le pouvoir de résolution de la colonne étudiée.

Il faut encore attendre, en particulier aux faibles vitesses de circulation, que la colonne présente sur toute sa hauteur les conditions thermiques convenables pour un débit donné.

Première méthode.

Notre procédé consistait à chauffer la paroi intérieure de la colonne en forçant le débit de matière. Nous réduisions ensuite la vitesse de circulation et ne prélevions les échantillons qu'après avoir observé, au chronomètre, la constance du débit. Cette méthode conduit à des résultats dispersés,

Seconde méthode.

Nous avons envisagé :

De ne communiquer qu'une énergie initiale faible au chauffe-ballon.

De n'augmenter cet apport que par variations progressives insensibles.

Ce procédé est long pour atteindre la première mise en régime thermique du sommet de la colonne.

Cependant, après les premiers prélèvements à débit constant, les mesures successives devenaient relativement rapides. Nous ne modifions, en effet, que de façon insensible les conditions préétablies, nous installant dans un état voisin, encore quelque peu instable, évoluant rapidement vers des conditions stables de fonctionnement proches des premières, suffisamment différentes cependant pour donner un nouveau point figuratif.

Présentation d'une règle de sélection des compositions moyennes de rectification.

Si la résistance globale au transfert de matière dépend de la composition moyenne des fluides en circulation, c'est explicitement par la valeur moyenne $\bar{m}$ de la pente de la courbe d'équilibre.

Il n'est pas aisé d'obtenir une composition moyenne stable. Nous avons dû adopter, parmi un certain nombre de mesures, celles qui correspondaient à des compositions moyennes voisines, après avoir établi une règle de sélection.

Considérons, sur le diagramme de MAC CABE et THIELE, un intervalle de compositions (fraction molaire) pour lequel la corde est assimilable à l'arc qu'elle sous-tend.

Ce que l'on entendra, ici, par composition moyenne se rapporte à une définition purement personnelle : toute composition comprise dans un intervalle de fractions molaires conservant la pente de la courbe d'équilibre pratiquement constante.

Nous envisagerons l'intervalle 0,1 de composition, et grouperons les mesures relatives aux compositions moyennes comprises d'une part entre 0,60 et 0,70, d'autre part entre 0,20 et 0,30, que nous appellerons respectivement composition moyenne (x_m) de 0,65 ($\pm 0,05$) et de 0,25 ($\pm 0,05$), qui conduisent aux valeurs moyennes uniques de la pente du diagramme d'équilibre :

$$\begin{aligned}\bar{m} &= 0,70 & (x_m = 0,65) \\ \bar{m} &= 1,30 & (x_m = 0,25)\end{aligned}$$

Cette analyse nous autorise à associer un nombre plus grand de points, dans la mesure où m reste constant, sans modifier la précision de l'étude de la résistance au transfert de matière.

Évolution expérimentale du nombre d'unités de transfert et de la hauteur globale de l'unité de transfert avec le régime d'écoulement.

Choix du mélange étudié.

Nous prenons un mélange de 1,2-dichloréthane et de toluène comme mélange d'étalonnage. Les considérations suivantes ont conditionné notre choix :

Les données relatives à l'équilibre liquide-vapeur, empruntées à la littérature, ont été établies,

pour ce système, avec l'ébulliomètre perfectionné de SCHOENBORN et COLBURN (34), qui précise bien l'équilibre de composition des deux phases ;

Le binaire benzène-toluène, considéré comme l'exemple classique de solution idéale, présente un domaine de variation de l'indice de réfraction et de la densité plutôt étroit ;

Le système envisagé satisfait bien la loi de RAOULT (34) ;

La variation de l'indice de réfraction du mélange étudié s'étend sur une gamme de 0,05 unité suffisamment large pour une bonne précision analytique.

Le mélange d'étalonnage utilisé a été constitué avec des produits satisfaisants, après distillation, aux critères de pureté suivants (tableau XXIII).

Valeurs comparables aux données de la littérature (15) (21) (38) (61) et (62).

TABLEAU XXIII.

	1,2-DICHLORÉTHANE	TOLUÈNE
Point normal d'ébullition	83,5° C	110,7° C
Densité d_4^{25}	1,2454	0,8623
Indice n_D^{25}	1,4426	1,4935

Établissement de la courbe d'étalonnage.

Nous avons déterminé les indices de réfraction n_D^{25} par rapport à la raie D à 25° C, sur des mélanges de composition connue, évaluée en fraction molaire x de 1,2-dichloréthane.

Le réfractomètre thermostaté d'ABBE donne l'indice à ± 3 unités de la quatrième décimale. La précision sur les fractions molaires est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$.

Le tableau XXIV suivant traduit nos mesures :

TABLEAU XXIV.

x	0,0000	0,0775	0,2097	0,2941	0,6151	0,6546
n_D^{25}	1,4935	1,4900	1,4840	1,4800	1,4643	1,4620
x	0,7501	0,8048	0,9499	1,0000		
n_D^{25}	1,4573	1,4540	1,4456	1,4426		

Détermination des unités de transfert en fonction de l'indice de réfraction.

La méthode graphique envisagée plus haut est appliquée aux données expérimentales de JONES, SCHOENBORN et COLBURN (34), établies sous la pression normale. Les indices de réfraction à 25° C par rapport à la raie D correspondante résultent de notre courbe d'étalonnage.

Le tableau XXV suivant résume nos calculs :

TABLEAU XXV.

n_D^{25}	FRACTION MOLAIRE DE 1,2-DICHLORÉTHANE		$N_G = \int \frac{dy}{y^* - y}$
	x	y^*	
1,4912	0,0500	0,1005	0
1,4890	0,1000	0,1970	0,75
68	0,1500	0,2800	1,20
45	0,2000	0,3525	1,45
22	0,2500	0,4225	1,76
1,4798	0,3000	0,4850	2,05
74	0,3500	0,5425	2,31
50	0,4000	0,5975	2,57
27	0,4500	0,6475	2,82
03	0,5000	0,6950	3,08
1,4678	0,5500	0,7325	3,34
65	0,6000	0,7725	3,62
25	0,6500	0,8125	3,92
1,4598	0,7000	0,8440	4,25
70	0,7500	0,8750	4,62
42	0,8000	0,9050	5,06
13	0,8500	0,9300	5,61
1,4484	0,9000	0,9550	6,33
56	0,9500	0,9800	7,62
26	1,0000	1,0000	∞

Le niveau de référence des nombres d'unités de transfert relatifs à la phase gazeuse a été arbitrairement fixé à la composition $x = 0,0500$ en fraction molaire de 1,2-dichloréthane.

Les calculs supposent le reflux total.

Détermination du régime d'écoulement de la vapeur et de l'enrichissement correspondant.

La colonne expérimentée (fig. 16), voisine de celle de CHAHVEKILIAN (8), est un tube vide (T) suffisamment adiabatique (enceinte E), présenté sur le schéma ci-dessous :

La constance des débits est assurée par l'interposition, entre le secteur et le rhéostat relié au chauffe-ballon, d'un stabilisateur de tension *Stabil-stor* réduisant de $\pm 15\%$ à $\pm 2\%$ les variations de tension du secteur (220 V).

Nous avons déterminé les débits avec un chronomètre au 1/10 de seconde.

La détermination des indices au réfractomètre d'ABBE thermostaté, s'applique aux produits prélevés en bas (n_1) et en tête (n_2) de la colonne, quand on observe un débit constant.

La conversion des débits en nombres de Reynolds, relatifs à la phase gazeuse R_G , nécessite la connaissance des coefficients de viscosité des mélanges en phase vapeur. Nous estimerons ces termes par interpolation linéaire entre leur valeur pour les constituants purs du mélange, à la température moyenne de leurs points d'ébullition (96,75° C).

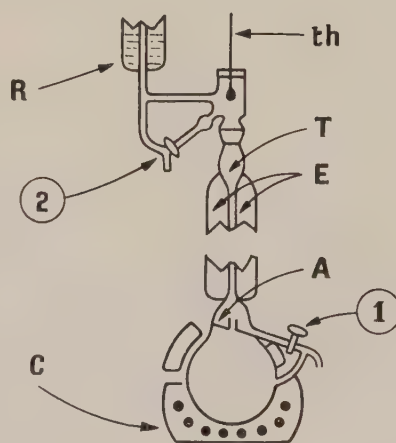


FIG. 16.

T : tube de rectification.
E : enceinte argentée où l'on a fait le vide.
R : réfrigérant.
1 et 2 : dispositifs de prélèvement.
A : espace annulaire permettant la détermination des débits.
C : chauffe-ballon.
th : thermomètre.
diamètre : 7 mm.
hauteur : 70 cm.

Même ces dernières données sont rares dans la littérature. Pour le toluène, nous obtenons à $96,75^{\circ}\text{C}$, d'après PERRY (52), la valeur de $94 \cdot 10^{-6}\text{ Po}$.

En l'absence de données expérimentales relatives au coefficient de viscosité, en phase vapeur, du 1,2-dichloréthane, nous avons évalué ce terme à partir de la relation de FALKOVSKII (20). Cette expression, appliquée par l'auteur à vingt-deux substances, donne le coefficient de viscosité à $\pm 5\%$ près, pour un domaine de températures compris entre 0 et 600°C . Ce domaine comprend la région étudiée ici.

Nous trouvons, à $96,75^{\circ}\text{C}$, un coefficient de viscosité égal à $122,67 \cdot 10^{-6}\text{ Po}$, compte tenu de la température critique de 63,69 atmosphères, que nous avons déterminée à partir des corrélations empiriques de MEISSNER (46).

Les résultats de chaque série de mesures et de nos calculs sont rassemblés sur les quatre tableaux suivants :

D'où la représentation graphique (fig. 17).

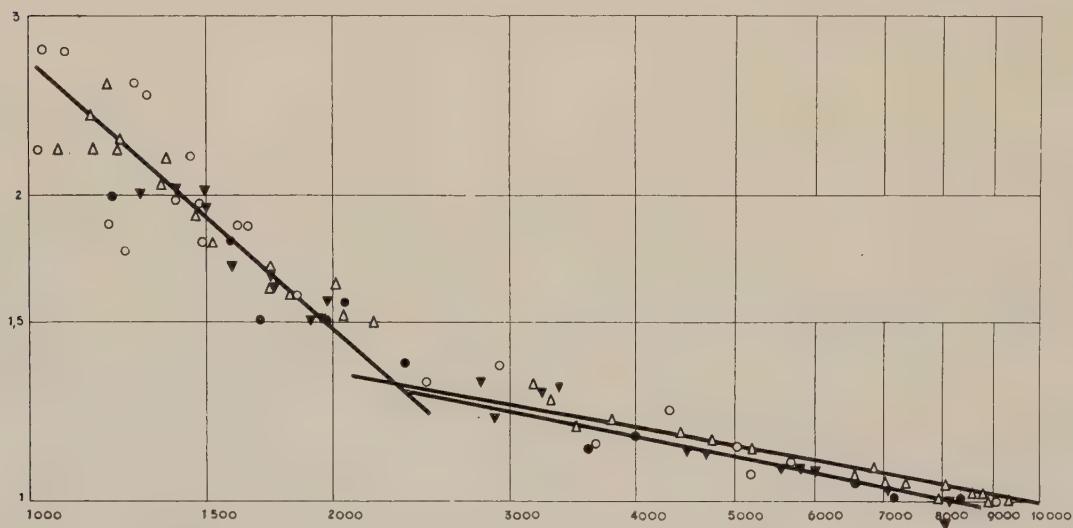


FIG. 17. — $N_G = f(\mathcal{R}_G)$

	$x_m = 0,25$	$0,65$
Première méthode	●	○
Deuxième méthode	▲	△

Interprétation des résultats.

La représentation logarithmique (fig. 17) montre l'importance de l'allure de la loi d'échauffement adoptée. Si notre première façon de procéder conduit à des résultats dispersés, notre seconde méthode se révèle plus sûre. La dispersion, quoique atténuée, subsiste encore dans une région laminaire extrême ($\mathcal{R}_G$ faible).

La variation du nombre d'unités de transfert N_G présente deux allures bien différentes correspondant aux régimes d'écoulement laminaire et turbulent, séparées par un domaine de transition qui apparaît entre $\mathcal{R}_G = 2\,000$ et $\mathcal{R}_G = 3\,600$, seuil du régime purement turbulent.

Les points se groupent autour d'une droite unique, pour les deux compositions moyennes, jusqu'à $\mathcal{R}_G = 1\,900$; la composition moyenne ne semble pas influencer sur les résultats. Au-delà de $\mathcal{R}_G = 3\,600$, les points se différencient bien pour se rassembler en deux droites spécifiques de chacune des deux

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION

TABLEAU XXVI a.

ENRICHISSEMENT EN FONCTION DU RÉGIME D'ÉCOULEMENT.
PREMIÈRE MÉTHODE, $x_m = 0,25$.

DÉBITS (cm ³ /s)	VISCOSITÉS 10 ⁻⁶ Po	INDICES DE RÉFRACTION		$\mathcal{R}_G$	ΔN_G	H_G
		n_1	n_2			
0,0645	102,6	1,4880	1,4713	1 202	1,99	50,2
0,0855	102,4	1,4880	1,4730	1 605	1,80	39,0
0,0900	101,4	1,4880	1,4756	1 700	1,51	46,5
0,1033	102,0	1,4870	1,4743	1 980	1,50	46,7
0,1080	101,4	1,4880	1,4750	2 070	1,57	44,6
0,1300	101,0	1,4880	1,4770	2 360	1,35	52,0
0,1900	102,4	1,4850	1,4750	3 560	1,12	62,5
0,2092	100,6	1,4875	1,4780	4 000	1,16	60,5
0,3490	101,2	1,4866	1,4776	6 600	1,04	67,4
0,3805	101,4	1,4860	1,4773	7 225	1,00	70,0
0,4460	101,3	1,4863	1,4776	8 460	1,00	70,0

TABLEAU XXVI b.

ENRICHISSEMENT EN FONCTION DU RÉGIME D'ÉCOULEMENT.
PREMIÈRE MÉTHODE, $x_m = 0,65$.

DÉBITS (cm ³ /s)	VISCOSITÉS 10 ⁻⁶ Po	INDICES DE RÉFRACTION		$\mathcal{R}_G$	ΔN_G	H_G
		n_1	n_2			
0,0603	113,5	1,4690	1,4526	1 020	2,20	31,8
0,0606	112,1	1,4700	1,4510	1 030	2,78	25,2
0,7640	112,1	1,4700	1,4510	1 093	2,78	25,2
0,0701	111,7	1,4720	1,4560	1 205	1,88	37,2
0,0735	112,4	1,4700	1,4556	1 244	1,76	39,8
0,0755	113,5	1,4700	1,4510	1 280	2,58	27,2
0,0775	113,7	1,4700	1,4513	1 320	2,52	27,8
0,0826	112,4	1,4676	1,4535	1 400	1,98	35,4
0,0850	112,6	1,4670	1,4525	1 450	2,18	32,2
0,0880	113,0	1,4690	1,4535	1 490	1,96	35,8
0,0882	113,2	1,4706	1,4570	1 500	1,79	39,1
0,0957	114,0	1,4683	1,4540	1 617	1,87	37,5
0,0968	112,2	1,4710	1,4555	1 654	1,87	37,5
0,1012	112,2	1,4700	1,4566	1 840	1,60	43,8
0,1425	111,8	1,4680	1,4573	2 470	1,31	53,5
0,1735	114,0	1,4653	1,4550	2 930	1,36	51,5
0,2150	114,1	1,4640	1,4555	3 639	1,13	62,0
0,2560	113,5	1,4655	1,4560	4 330	1,22	57,5
0,3010	113,9	1,4646	1,4560	5 090	1,12	62,5
0,3040	111,4	1,4690	1,4593	5 180	1,06	66,1
0,3369	113,5	1,4650	1,4566	5 710	1,07	65,5
0,5325	112,6	1,4669	1,4575	9 100	1,00	70,0

compositions moyennes. Droites résolues, mais proches et légèrement divergentes du côté des grandes vitesses. Par suite, dans cette région, la composition moyenne influe légèrement sur l'efficacité et d'autant plus que la vitesse d'écoulement est plus grande.

TABLEAU XXVI c.

ENRICHISSEMENT EN FONCTION DU RÉGIME D'ÉCOULEMENT.
DEUXIÈME MÉTHODE, $x_m = 0,25$.

DÉBITS (cm ³ /s)	VISCOSITÉS 10 ⁻⁶ Po	INDICES DE RÉFRACTION		$\mathcal{R}_G$	ΔN_G	H_G
		n_1	n_2			
0,0692	102,4	1,4886	1,4723	1 298	2,00	35,0
0,0750	102,5	1,4883	1,4716	1 400	2,02	34,6
0,0800	102,3	1,4883	1,4716	1 500	2,02	34,6
0,0850	102,3	1,4885	1,4725	1 505	1,96	35,8
0,0840	101,8	1,4880	1,4739	1 593	1,70	41,2
0,0927	102,4	1,4870	1,4726	1 740	1,68	41,7
0,0930	101,6	1,4880	1,4746	1 760	1,62	43,2
0,1013	101,4	1,4876	1,4750	1 920	1,51	46,5
0,1010	101,4	1,4880	1,4756	1 960	1,50	46,7
0,1059	102,6	1,4866	1,4730	1 990	1,56	45,0
0,1480	100,8	1,4880	1,4775	2 820	1,30	53,9
0,1540	102,0	1,4860	1,4755	2 905	1,20	58,4
0,1690	101,0	1,4873	1,4766	3 220	1,28	54,6
0,1770	101,0	1,4876	1,4770	3 370	1,30	54,0
0,2376	101,3	1,4863	1,4766	4 500	1,12	62,5
0,2476	101,4	1,4866	1,4770	4 690	1,11	63,0
0,2948	101,6	1,4860	1,4766	5 590	1,08	65,0
0,3080	101,3	1,4866	1,4773	5 820	1,08	65,0
0,3200	101,4	1,4863	1,4770	6 026	1,07	65,5
0,3740	101,3	1,4860	1,4770	7 100	1,03	68,0
0,4175	99,8	1,4883	1,4806	8 049	0,95	73,5
0,4280	100,4	1,4866	1,4780	8 200	1,00	70,0

Expression empirique de la variation de la hauteur globale de l'unité de transfert en fonction du régime d'écoulement.

Nous avons représenté sur le graphique (fig. 18), où seuls les points de notre seconde méthode figurent, la résistance globale au transfert de matière entre phases liée aux paramètres de la phase vapeur en fonction du nombre de Reynolds $\mathcal{R}_G$ de la phase gazeuse.

On calcule aisément, à partir des points pris sur nos courbes, l'expression empirique de la variation de la hauteur globale H_G en fonction de $\mathcal{R}_G$.

Pour le régime laminaire.

Nous avons :

$$H_G = 0,0547 \cdot \mathcal{R}_G^{0,89} \quad [22]$$

TABLEAU XXVI d.

ENRICHISSEMENT EN FONCTION DU RÉGIME D'ÉCOULEMENT.
DEUXIÈME MÉTHODE, $x_m = 0,65$.

DÉBITS (cm ³ /s)	VISCOSITÉS 10 ⁻⁶ Po	INDICES DE RÉFRACTION		$\mathcal{R}_G$	ΔN_G	H_G
		n_1	n_2			
0,0625	112,0	1,4726	1,4543	1 070	2,21	31,7
0,0670	112,0	1,4726	1,4540	1 145	2,26	31,0
0,0674	112,0	1,4730	36	1 150	2,40	29,2
0,0680	112,0	1,4730	46	1 160	2,22	31,6
0,0702	112,2	1,4730	25	1 200	2,60	27,0
0,0724	112,0	1,4736	50	1 235	2,23	31,4
0,0815	114,3	1,4680	26	1 360	2,04	34,4
0,0804	112,0	1,4726	43	1 377	2,19	32,0
0,0885	113,8	1,4680	33	1 480	1,90	36,8
0,0910	113,7	1,4680	39	1 530	1,80	39,0
0,1080	113,0	1,4683	55	1 740	1,62	43,2
0,1025	113,4	1,4683	50	1 740	1,70	41,2
0,1070	112,9	1,4686	60	1 819	1,60	43,8
0,1200	113,0	1,4683	53	2 030	1,64	42,7
0,1204	112,3	1,4695	66	2 058	1,52	46,1
0,1289	112,4	1,4690	63	2 200	1,50	46,7
0,1865	112,3	1,4690	76	3 179	1,31	53,5
0,1925	112,0	1,4693	83	3 300	1,26	55,6
0,2050	112,6	1,4669	69	3 500	1,18	59,4
0,2220	112,6	1,4673	70	3 780	1,20	58,4
0,2650	112,0	1,4690	83	4 448	1,16	60,5
0,2809	112,6	1,4673	75	4 790	1,14	61,5
0,3600	112,6	1,4673	76	5 208	1,12	62,5
0,3811	112,5	1,4673	80	6 549	1,06	66,1
0,4030	112,6	1,4669	76	6 875	1,08	65,0
0,4115	112,2	1,4693	1,4600	7 050	1,04	67,4
0,4320	112,4	1,4676	1,4583	7 375	1,04	67,4
0,4660	112,4	1,4673	85	7 950	1,00	70,0
0,4750	112,6	1,4669	79	8 100	1,04	67,4
0,5040	112,6	1,4669	80	8 600	1,02	68,6
0,5160	112,6	1,4673	76	8 800	1,02	68,6
0,5250	111,4	1,4693	1,4603	9 000	1,00	70,0
0,5451	112,3	1,4676	1,4586	9 310	1,00	70,0

L'exposant de $\mathcal{R}_G$ est voisin de l'unité. Ceci concorde assez avec la relation suivante :

$$(\text{H. E. T. P.}) = \frac{11}{48} \cdot \frac{r^2}{D} \cdot v \quad [23]$$

établie théoriquement par WESTHAVER (70) et vérifiée sur les résultats expérimentaux de ROSE (60) dans la rectification de mélanges de diffusivité D circulant avec la vitesse linéaire v en tube vide de diamètre $2r = 6$ mm (le nôtre est de 7 mm) et, pour trois autres diamètres, par ceux de BRAGG (4).

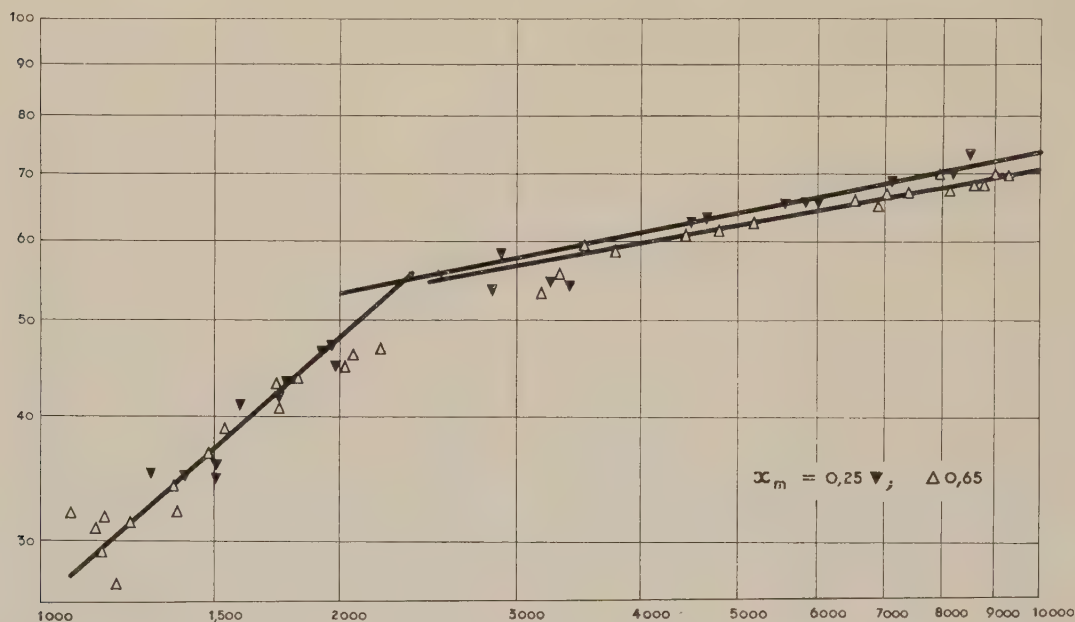


FIG. 18. — $H_G = f(\mathcal{R}_G)$.

Les résultats de notre seconde méthode sont plus cohérents que ceux de ROSE. Nos écarts dans la région de dispersion large sont inférieurs à 15,25 % ($\mathcal{R}_G = 1070$), 11,5 % ($\mathcal{R}_G = 1200$), diminuent à mesure que la vitesse d'écoulement croît et ne dépassent pas 7,2 % ($\mathcal{R}_G = 2000$). Chez cet auteur (60) nous calculons des écarts maximaux de 58 % ($\mathcal{R}_G = 457$), 41,4 % ($\mathcal{R}_G = 1155$) qui décroissent jusqu'à 17,8 % ($\mathcal{R}_G = 2300$).

Quant à la précision des données de BRAGG (4), elle est inférieure à celle des données de ROSE.

La valeur légèrement inférieure à l'unité de notre exposant de $\mathcal{R}_G$ peut s'expliquer par l'observation, que l'on peut faire à partir de $\mathcal{R}_G = 1000$, d'oscillations interfaciales qui améliorent l'échange de matière par brassage des phases.

A. BOGNER (3) trouve, pour la variation du nombre d'unités de transfert N_G , l'exposant ($-0,94$) de $\mathcal{R}_G$.

Si, en régime turbulent, la hauteur globale dépend du diamètre d de la colonne à la puissance 1, (9) (10) (11) (26) (32), pour l'écoulement laminaire, WESTHAVER (70) explicite le carré du rayon dans sa relation théorique.

N'est-il pas possible de représenter la hauteur globale en régime laminaire par une expression de même forme que celle qui s'applique à la turbulence ? Montrons, en substituant dans la relation

de WESTHAVER, l'expression $v = \frac{\mathcal{R}_G}{d} \cdot \frac{\eta}{\mu}$ de la vitesse linéaire en fonction du nombre de Reynolds $\mathcal{R}_G$ et celle de la diffusivité $D = \frac{1}{Sc_G} \cdot \frac{\eta}{\mu}$ en fonction du nombre de Schmidt Sc_G , que la forme nouvelle :

$$H_G = \frac{11}{48} \cdot \frac{1}{d} \mathcal{R}_G Sc_G r^2 = \frac{11}{48} \cdot \frac{1}{4} d \mathcal{R}_G Sc_G \quad [24]$$

dépend, tout comme en régime turbulent, du diamètre de la colonne à la puissance unité et du nombre de Schmidt Sc_G .

Le nombre de Schmidt ne varie pratiquement pas. Il ne dépend que des caractéristiques physiques moyennes du mélange gazeux qui varient avec la composition et la température. Notre étude est faite à une composition moyenne définie de façon à laisser constante la pente du diagramme de MAC CABE et THIELE. Ceci ne laisse qu'une latitude étroite de variation de la composition moyenne du mélange et de la température moyenne de rectification.

Nos résultats, en explicitant la constante de l'équation [22], se formulent :

$$H_G = 0,12 d \mathcal{R}_G^{1,39} Sc_G \quad [25]$$

Le coefficient $12 \cdot 10^{-2}$ diffère quelque peu de la valeur $5,7 \cdot 10^{-2}$ de la relation [24] que nous avons déduite de l'expression théorique [23]. Des différences du même ordre apparaissent dans le coefficient des relations proposées dans la littérature, pour le régime turbulent (pourtant plus facile à expérimenter que l'écoulement laminaire), dont les valeurs oscillent entre 3,87 (9) et 10,9 (10) en passant par 7,63 (32).

Pour le régime turbulent.

Nos mesures s'expriment par les relations suivantes :

$$H_G = 13,8 \cdot \mathcal{R}_G^{0,19} \text{ pour la composition moyenne } 0,65 (\pm 0,05) \quad [26]$$

$$H_H = 13,2 \cdot \mathcal{R}_G^{0,20} \text{ pour la composition moyenne } 0,25 (\pm 0,05) \quad [27]$$

Cette loi de variation s'accorde assez avec les relations de GILLILAND et SHERWOOD (26), CHARI et STORROW (9), CHILTON et COLBURN (10) et (11), JOHNSTONE et PIGFORD (32), qui trouvent respectivement pour exposant de $\mathcal{R}_G$: 0,17 ; 0,17 ; 0,20 ; 0,23. Pour la variation du nombre d'unités de transfert, A. BOGNER (3) trouve que l'exposant de $\mathcal{R}_G$ est égal à : — 0,14.

Si l'exposant du diamètre de la colonne n'était pas a priori l'unité en régime laminaire, il en est nécessairement ainsi en régime turbulent pour un tube vide. Considérons l'expression du facteur :

$$j = \frac{h_G}{G} (Sc_G)^{2/3} = 0,023 (\mathcal{R}_G)^{0,17}$$

de CHILTON et COLBURN (11), valable pour l'écoulement turbulent, lorsque toute la résistance est localisée dans la vapeur. La surface d'échange par unité de volume vaut, pour un tube vide, $a = 4/d$. On est conduit à l'expression :

$$h_G = \frac{G}{k_G a} = 10,9 d \mathcal{R}_G^{0,17} Sc_G^{2/3}$$

évidemment égale à H_G si h_L est petit devant h_G .

La puissance à laquelle intervient le nombre de Schmidt pratiquement constant est assez mal définie (9) (10) (11) et (26) entre 0,54 et 0,67.

Nous pouvons choisir arbitrairement la valeur $2/3$ qui résulte, par voie théorique, du facteur j . Nos résultats peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$H_G = 37,8 d \mathcal{R}_G^{0,19} (Sc_G)^{2/3}; \quad (x_m = 0,65) \quad [28]$$

$$H_G = 36,2 d \mathcal{R}_G^{0,20} (Sc_G)^{2/3}; \quad (x_m = 0,25) \quad [29]$$

Évaluation de résistances spécifiques.

Les résistances spécifiques des films interfaciaux liquide et gazeux sont accessibles à l'expérience dans le cas simple qui nous intéresse, JOHNSTONE et PIGFORD (32) ayant montré que l'on peut appliquer l'expression de COLBURN (13) à la rectification en tube vide.

La hauteur globale H_G de l'unité de transfert liée aux paramètres de la phase vapeur peut s'exprimer en termes de hauteurs individuelles h_L et h_G de l'unité de transfert dans les films liquide et gazeux respectivement .

COLBURN (13) a en effet montré que l'échange de matière, au travers des deux résistances interfaciales séparées, peut s'exprimer par la relation suivante :

$$H_G = h_G + h_L \bar{m} \frac{G}{L} \quad [30]$$

où $\bar{m}$ est la valeur moyenne de la pente de la courbe d'équilibre, L et G sont les débits molaires du liquide et de la vapeur.

Étudiant les phénomènes sous reflux total, nous aurons l'expression :

$$H_G = h_G + \bar{m} h_L \quad [31]$$

L'expérience donne la hauteur globale que l'on peut exprimer par une relation empirique du type :

$$H_G = \alpha \mathcal{R}_G^p (Sc)_G^q$$

(α , p , q sont des constantes). Relation valable pour un domaine donné de compositions, donc nécessairement établie pour une certaine composition moyenne de rectification, satisfaisant notre règle de sélection.

Pour chaque mélange distillé, on peut étudier plusieurs domaines différents de compositions. A chaque domaine correspond une valeur de $\bar{m}$ que l'on déterminera à l'aide du diagramme de MAC CABE et THIELE.

Bien que nous ne disposions, avec l'équation [31], que d'une seule relation, il est possible, dans le cas envisagé, de l'utiliser pour déterminer les deux inconnues simultanées h_L et h_G .

Il suffit d'appliquer cette relation dans les conditions expérimentales différentes 1 et 2 ($\bar{m}_1$, H_{G1} et $\bar{m}_2$, H_{G2}) pour lesquelles h_L et h_G sont constants ($h_{L1} = h_{L2}$; $h_{G1} = h_{G2}$). On est amené à un système de deux équations à deux inconnues.

De telles conditions expérimentales sont réalisables. Les termes h_L et h_G ne dépendent, en effet, de façon appréciable pour :

- 1) Un tube vide donné ;
- 2) Un mélange rectifié donné, que du régime d'écoulement des phases en présence. Les hauteurs individuelles h_L et h_G sont constantes pour toute condition où le nombre de Reynolds est le même. Le procédé est donc le suivant :
 - a) Détermination expérimentale, pour deux compositions moyennes, des courbes de variation de la hauteur globale en fonction du régime d'écoulement.
 - b) Évaluation, à partir de ces courbes, des couples de valeurs $(H_{G_1}, \bar{m}_1)$ et $(H_{G_2}, \bar{m}_2)$ relatifs à une même abscisse $\mathcal{R}_G$.
 - c) Résolution du système de deux équations en h_L et h_G , termes proportionnels aux résistances des films liquide et gazeux respectivement (G donné).

Résistance du film liquide.

a. Écoulement laminaire.

L'expérience, ne révélant aucune influence de la composition moyenne sur la hauteur globale, exprime que la résistance du film liquide est négligeable devant celle du film gazeux, dans l'ordre de précision envisagé plus haut.

b. Écoulement turbulent.

La méthode envisagée appliquée aux points pris sur nos courbes expérimentales est résumée par le tableau ci-dessous :

Dans la limite de précision des mesures, h_L ne peut dépasser 2,00 cm à $\mathcal{R}_G = 3\,750$ et 4,15 cm à $\mathcal{R}_G = 10\,000$. Dans l'intervalle étudié, h_L est compris entre le 1/13 et le 1/20 de la résistance globale. Le tableau ci-dessus conduit à l'expression suivante de la hauteur du film liquide :

$$h_L = 0,00455 \mathcal{R}_G^{0,73} \quad [32]$$

Dans l'expression de SUROWIEC et FURNAS (65), reposant sur une analyse du transfert de chaleur d'un tube à un liquide coulant dans des conditions laminaires à l'intérieur du tube, h_L varie comme $\mathcal{R}_L^{0,89}$.

HATTA (28), analysant le processus de diffusion des gaz dans les liquides, mécanisme étroitement lié à l'objet de nos travaux, a obtenu une expression où h_L est fonction de $\mathcal{R}_L^{0,67}$.

On verra que, malgré la différence dans les arguments, ces deux expressions et la nôtre sont de nature semblable. En effet :

- 1) $\mathcal{R}_G$ est ici pratiquement proportionnel à $\mathcal{R}_L$; nous pouvons considérer $\mathcal{R}_G$ comme variable ;
- 2) L'expression [32] établie dans un domaine purement turbulent d'écoulement de la phase gazeuse, correspond à un régime laminaire d'écoulement du liquide. On calcule aisément, à partir de données pour l'état liquide, relatives au toluène et au 1,2-dichloréthane (40) et (2), que les nombres de Reynolds de la phase liquide au voisinage de la température moyenne d'ébullition des mélanges expérimentés ne dépassent pas 300, valeur correspondant à $\mathcal{R}_G = 10\,000$;

TABLEAU XXVII.

ÉVOLUTION DES RÉSISTANCES INDIVIDUELLES
AVEC LE RÉGIME D'ÉCOULEMENT.

$\mathcal{R}_G$ (I)	h_L (II)	h_G (III)	$\frac{H_G}{h_L} (x_m = 0,25)$ (IV)
3 750	2,00	57,40	23,0
4 200	2,17	58,48	21,8
4 550	2,34	59,36	20,6
5 000	2,50	60,25	19,5
5 500	2,68	61,22	18,6
5 900	2,84	62,00	17,8
7 500	3,34	64,65	15,9
8 600	3,84	66,00	14,2
10 000	4,15	67,60	13,5

3) L'exposant de $\mathcal{R}_G$ présente, dans notre relation, une valeur comprise entre celles des expressions citées.

Ces auteurs n'explicitent pas le diamètre d . Dans le domaine de la rectification nous pensons devoir le faire.

Il suffit que H_G soit fonction de d pour que h_L , à cause de la nature même des calculs qui y conduisent, soit la même fonction de d , la valeur moyenne de la pente du diagramme de MAC CABE et THIELE ne dépendant pas du diamètre. Or H_G est proportionnel au diamètre, nous l'avons vu.

Le nombre de Schmidt Sc_G ne varie pratiquement pas dans nos expériences. Les auteurs cités (65) et (28) attribuent à Sc_L un exposant supérieur (10/9) et inférieur (5/6) à l'unité, respectivement. Nous pouvons arbitrairement prendre l'unité comme exposant.

L'expression (11) s'écrit alors :

$$h_L = 0,01 d \mathcal{R}_G^{0,73} Sc_G \quad [33]$$

Les relations [32] et [33] sont établies pour un domaine de R_G compris entre 2 000 et 10 000, où la dispersion expérimentale est la plus réduite et l'écoulement du liquide laminaire.

Pour toute valeur de $\mathcal{R}_G$ inférieure à 2 000, la nature du régime d'écoulement du liquide n'a pas changé. La loi de variation de h_L est (sans doute) la même en fonction de la variable importante $\mathcal{R}_G$.

Les expressions [32] et [33] donnent, si $\mathcal{R}_G$ est compris entre 1 000 et 1 900, des valeurs de h_L négligeables devant celles de H_G (équation [25]). Ce résultat, nous l'avons trouvé dans une approximation moindre. Il se trouve ici mieux précisé.

Résistance du film gazeux.

On déduit aisément des valeurs de H_G et de h_L la hauteur h_G correspondante. Les valeurs de h_G sont rassemblées dans le tableau XXVII dans la colonne (III). Résultats qui conduisent à l'expression suivante :

$$h_G = 14,1 \mathcal{R}_G^{0,17} \quad [34]$$

Nous trouvons évidemment une courbe h_G unique pour les deux compositions moyennes 0,65 et 0,25 ($\pm 0,05$) : les hauteurs spécifiques ne dépendent pas de la composition moyenne de rectification.

La valeur théorique de l'exposant de $\mathcal{R}_G$ (11) est 0,17. Ceci est expérimentalement confirmé par divers résultats (26) et (9). Lorsque h_L est pratiquement nul, on rencontre des valeurs légèrement supérieures (10) (11) (32) comme 0,2 et 0,23, toute la résistance étant localisée dans la phase vapeur.

La dépendance du diamètre est évidente ; nous pouvons écrire :

$$h_G = 38,6 d \mathcal{R}_G^{0,17} Sc_G^{2/3} \quad [35]$$

Conclusion.

1) Nous avons insisté sur le rôle de la loi d'échauffement imposée au tube de rectification.

Envisageant deux façons de procéder, la seconde méthode proposée donne des résultats moins dispersés.

2) Nous avons recherché une règle pratique de sélection des mesures, pour une étude à compo-

tion moyenne de rectification constante, permettant de multiplier le nombre de points interprétables, sans changer aucunement l'ordre de précision des conclusions. Règle qui est notre définition des compositions moyennes en faisant reposer notre critère sur le diagramme de MAC CABE et THIELE.

3) L'importance de la loi d'échauffement imposée, indépendamment de l'appareillage, et la difficulté d'obtenir une composition moyenne stable expliqueraient les divergences entre CHAHVEKILIAN et A. BOGNER qui n'ont pratiqué qu'un nombre réduit de mesures, sans utiliser de stabilisateur de tension et dont le mode opératoire thermique a pu différer par quelques points de détail.

4) On peut classer le domaine d'écoulement envisagé en :

a) Laminaire, jusqu'à $\mathcal{R}_G = 2\,000$;

b) Turbulent (franchement à partir de $\mathcal{R}_G = 3\,600$) ;

c) Zone de transition entre $\mathcal{R}_G = 2\,000$ et $\mathcal{R}_G = 3\,600$.

5) Une détermination directe des résistances individuelles des films interfaciaux est possible dans nos conditions opératoires. Les résistances absolues permettent une analyse précise des phénomènes de transfert, et, en particulier, de juger du rôle spécifique des films de liquide et de vapeur dans l'échange de matière entre ces phases. On trouve, ici, que la résistance du film liquide est négligeable dans la région d'écoulement laminaire de la vapeur. Aux grandes vitesses, la résistance du film liquide ne dépasse pas 1/10 de la résistance globale.

6) Nous avons pu établir les lois empiriques de variation de la hauteur globale H_G de l'unité de transfert, de la hauteur de l'unité de transfert dans les films gazeux h_G et liquide h_L , en fonction du régime d'écoulement, pour le domaine laminaire et pour le domaine turbulent. Les expressions sont les suivantes :

$\mathcal{R}_G$	1 000 à 2 000	3 600 à 10 000
H_G	$0,12 d \mathcal{R}_G^{0,89} Sc_G$	$37,8 d \mathcal{R}_G^{0,19} Sc_G^{2/3} ; (x_m = 0,65)$ $36,2 d \mathcal{R}_G^{0,20} Sc_G^{2/3} ; (x_m = 0,25)$
h_G	$h_G \sim H_G$ (pratiquement)	$38,6 d \mathcal{R}_G^{0,17} Sc_G^{2/3}$
h_L	$h_L \sim 0$ (pratiquement)	$0,01 d \mathcal{R}_G^{0,73} Sc_G$
	En fait : existence d'une formule unique pour ces deux domaines qui, en ce qui concerne l'écoulement du liquide, sont laminaires. Expression de la forme : $0,01 d \mathcal{R}_G^{0,73} Sc_G$	

7) Par une analyse portant sur le diamètre de la colonne et le nombre de Schmidt nous sommes arrivé à des expressions qui, quelle que soit la hauteur H_G , h_G , h_L représentée, révèlent le caractère commun qui suit :

a) L'exposant unité de Sc_G caractérise l'écoulement laminaire ; l'exposant 2/3 l'écoulement turbulent ;

b) L'exposant unité de d apparaît dans les deux types d'écoulement.

Ces résultats sont dans un ordre de précision longuement étudié plus haut.

8) Ceci suggère de poursuivre notre effort de jonction des deux domaines au travers du domaine de transition mal représenté jusqu'ici. Nous croyons y parvenir au moyen des considérations ondulatoires qui suivent.

III. ASPECT ONDULATOIRE DES PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX. ÉCARTS A LA THÉORIE DES FILMS

La théorie des films interfaciaux (44) localise la résistance au transfert de matière dans deux régions, de part et d'autre de l'interface, sans envisager de perturbations possibles à la surface de séparation des deux phases.

A ce schéma statique nous substituerons un modèle ondulatoire d'oscillateurs couplés afin de préciser les écarts à la théorie des films interfaciaux et d'interpréter l'existence de deux expressions différentes de la hauteur de l'unité de transfert, suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent.

A cet effet, nous procéderons à :

- 1) La mise au point d'une méthode optique révélant directement le comportement du profil interfacial lorsque le régime d'écoulement évolue ;
- 2) La détermination d'un procédé d'évaluation expérimentale de la variation des écarts à la théorie des films en fonction du nombre de Reynolds ;
- 3) L'interprétation de notre courbe expérimentale d'écarts à la théorie des films par l'introduction de la notion d'oscillateurs couplés, dans ces travaux.

Caractérisation du profil interfacial.

Pour mettre en évidence le profil de l'interface liquide-vapeur, nous avons imaginé le procédé suivant :

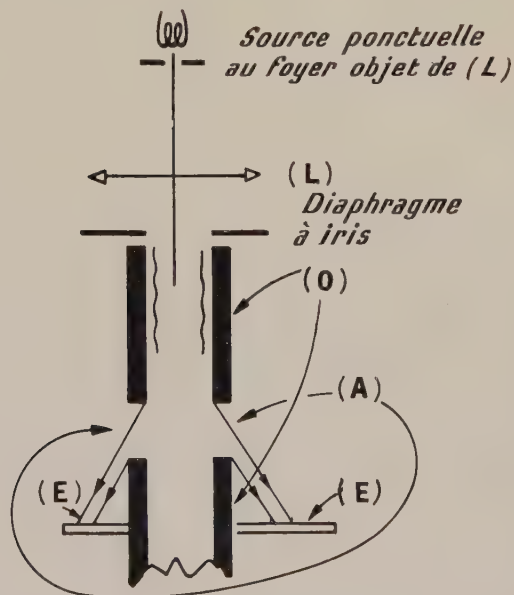


FIG. 19.

La colonne en verre est entourée d'un écran opaque (O) sur lequel nous avons pratiqué une ouverture annulaire A (fig. 19) ;

Le système optique, constitué par une très petite source placée au foyer objet d'une lentille convergente (L) munie d'un diaphragme à iris, nous permet d'éclairer l'intérieur de la colonne par un faisceau de rayons quasi parallèles à l'axe optique confondu avec l'axe de symétrie de la colonne ;

La lumière frappe l'interface liquide-vapeur sous une incidence quasi rasante. Les rayons qui émergent, au travers de l'espace annulaire (A), sont recueillis sur un écran d'observation (E) normal à l'axe de révolution du système.

En régime laminaire lent, l'anneau lumineux observable est fixe.

Si l'interface présente des déformations, les rayons émergents ne sont plus distribués sur des cônes coaxiaux de même angle au sommet. On doit observer une déformation de l'anneau lumineux.

Le phénomène étant peu lumineux (la source est ponctuelle), nous opérerons en chambre noire pour réaliser un bon facteur de contraste.

Résultats de l'expérience.

1) On observe effectivement sur l'écran (E) une déformation périodique de l'anneau lumineux. La déformation est d'autant plus rapide que le débit du liquide est plus grand. Finalement, l'œil distingue mal le mouvement de la tache lumineuse pour des vitesses trop grandes de l'écoulement ;

2) L'idéal eut été de filmer le phénomène. Mais, malgré les précautions opératoires que nous avons prises (bon facteur de contraste), l'éclairement n'est pas suffisant, croyons-nous, pour impressionner rapidement un film de façon satisfaisante ;

3) Nous avons dû procéder par photographie, en faisant de la pose.

Une interprétation est possible, si l'on adopte, pour une même série d'expériences à divers régimes d'écoulement, un même temps de pose. On impressionne le papier sensible disposé sur l'écran d'observation pendant quatre-vingts secondes. En absence de tout écoulement, on obtient un anneau caractérisé par un certain éclairement. Lorsque l'interface oscille, deux halos entourent l'anneau initial.

a) L'intensité de tels halos enregistre une valeur moyenne des positions successivement occupées par l'anneau lumineux oscillant pendant la pose. Naturellement, la surface qu'occupait l'anneau initial sur l'écran est, en régime oscillant, moins éclairée (principe de conservation de l'énergie) ;

b) Ces halos donnent une idée de l'amplitude des déformations : ils s'élargissent à mesure que le régime d'écoulement croît. On arrive à un éclairement uniforme ; c'est le moment où l'œil ne distinguait plus les déplacements. Nous présentons ci-dessous deux enregistrements du phénomène (fig. 20 et 21).



FIG. 20.



FIG. 21.

Écarts à la théorie des films. Méthode proposée.

Il n'a pas été proposé, dans la littérature, d'interprétation quantitative des écarts à la théorie des films interfaciaux présentés par les résultats expérimentaux dans la rectification.

Par un procédé simple que nous proposons ici, nous déterminerons la loi empirique de variation des écarts à la théorie des films sans formuler, d'abord, d'hypothèse sur la nature de tels écarts.

Notre loi empirique des écarts à la théorie des films nous permettra d'aborder, plus loin, une interprétation quantitative de ces écarts en introduisant alors la notion d'oscillateurs couplés.

D'autre part, nous avons vu, pour la hauteur de l'unité de transfert de matière, que les expressions empiriques de la littérature et de nos travaux, en présentant deux formes distinctes suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent, séparent nettement les deux domaines d'écoulement.

Cependant, notre analyse portant sur le nombre de Schmidt et sur le diamètre de la colonne nous a permis de signaler une structure commune pour l'expression de toutes les hauteurs de l'unité de transfert, tant pour le régime laminaire que pour le régime turbulent, à l'exposant de $\mathcal{R}_G$ près.

Mais ce type d'expression représente mal le domaine de transition que nous avons défini, entre $\mathcal{R}_G = 2\,000$ et $\mathcal{R}_G = 3\,600$, dans cette étude.

C'est devant la nécessité de représenter la zone de transition, la nécessité de rechercher, pour tout régime, une expression unique dont l'existence nous est suggérée par une certaine unité que nous avons dégagée pour les régimes extrêmes laminaire et turbulent, que nous avons tenté d'établir une loi empirique de la variation des écarts à la théorie des films.

Représentation des écarts à la théorie des films interfaciaux.

Introduisons le quotient γ du nombre d'unités de transfert expérimental N par le nombre d'unités de transfert N^0 que donne la rectification quand la théorie des films est vérifiée. Considérons les hauteurs H^0 et H de l'unité de transfert qui correspondent respectivement à N^0 et N . On a évidemment, pour une colonne donnée :

$$\gamma = \frac{H^0}{H} \quad [36]$$

Suivant la théorie des films (16), H^0 est de la forme $k\mathcal{R}_G$ ($k = C^{1e}$) relativement vérifiée par les données expérimentales dans le domaine laminaire d'écoulement.

Dans ce domaine nous avons, en effet, à partir de $\mathcal{R}_G = 1\,000$, l'expression réelle :

$$H_G = 54,7 \cdot 10^{-3} \mathcal{R}_G^{0,89}$$

Admettons que nos résultats ne divergent de façon sensible des valeurs théoriques qu'à partir de $\mathcal{R}_G = 1\,000$. Nous aurons encore, à ce régime, égalité entre notre expression empirique et l'expression théorique.

Ceci conduit à adopter, pour le système et le tube vide de rectification envisagés ici, l'expression suivante, conforme à la théorie des films :

$$H^0 = 26 \cdot 10^{-3} \mathcal{R}_G \quad (x_m = 0,65 \text{ et } 0,25)$$

Loi de variation de la fonction γ avec le régime d'écoulement.

L'expression précédente de H^0 et nos données expérimentales de H relatives à diverses valeurs de $\mathcal{R}_G$ permettent le calcul de la fonction γ . D'où le tableau XXVIII suivant, pour $x_m = 0,65$.

D'où la représentation graphique suivante (fig. 22) qui présente l'allure d'une hyperbole dont nous établirons l'équation théorique, en proposant une interprétation ondulatoire de ces écarts.

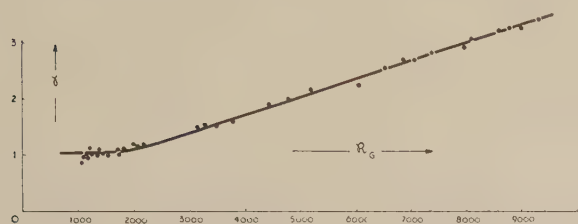


FIG. 22.

Analyse de la courbe et conclusion.

1) Les écarts à la hauteur théorique H^0 et, par suite, les hauteurs réelles H , en écoulement laminaire et en écoulement turbulent, sont liées, par une fonction unique γ aux hauteurs, jusqu'ici non représentées, du domaine de transition. Ce domaine de transition n'était pas susceptible d'une représentation linéaire en coordonnées logarithmiques ;

2) L'existence d'expressions [22], [26] de la hauteur de l'unité de transfert, distinctes suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent ; cette discontinuité s'explique ici par la variation continue des écarts à la théorie des films interfaciaux. Interprétation que nous préciserons plus loin ;

3) On peut conserver la structure formelle de la théorie des films si l'on remplace H_G par le produit γH_G . Notre fonction γ joue ici le même rôle que le coefficient d'activité dans la thermodynamique des mélanges en phase fluide.

TABLEAU XXVIII.

$\mathcal{R}_G$	H^0	H	γ
1 070	27,8	31,7	0,88
1 145	29,8	31,0	0,96
1 150	29,9	29,2	1,02
1 160	30,2	31,6	0,96
1 200	31,2	27,0	1,15
1 235	32,1	31,4	1,02
1 360	34,6	34,4	1,01
1 377	35,6	32,0	1,11
1 480	38,4	36,8	1,04
1 530	39,8	39,0	1,02
1 740	45,25	43,25	1,05
1 740	45,25	41,2	1,10
1 819	49,10	43,8	1,12
2 030	52,7	42,7	1,23
2 058	53,5	46,1	1,16
2 200	57,1	46,7	1,22
3 179	82,5	53,5	1,54
3 300	86,0	55,6	1,54
3 500	91	59,4	1,53
3 780	98,5	58,4	1,68
4 448	115,5	60,5	1,91
4 790	124,3	61,5	2,01
5 208	135	60,5	2,16
6 549	170	66,1	2,58
6 875	178	65,0	2,74
7 050	183	67,4	2,72
7 375	192	67,4	2,85
7 950	207	70	2,96
8 100	211	67,4	3,10
8 600	224	68,6	3,26
8 800	229	68,6	3,34
9 000	234	70,0	3,34
9 310	242	7,00	3,46

Interprétation ondulatoire des écarts à la théorie des films.

Proposons-nous d'interpréter sur le plan théorique nos écarts expérimentaux à la théorie des films interfaciaux.

L'état de l'interface est, en première approximation, uniquement conditionné par le régime d'écoulement des phases, donc par le nombre de Reynolds. Nous supposons qu'en régime permanent, l'interface soumise à des déformations se comporte comme un système oscillant sous l'action du régime d'écoulement assimilé à un oscillateur qui impose les vibrations interfaciales de couplage.

Pour vérifier une telle hypothèse, nous poserons le système suivant :

$$\begin{cases} \Omega^2 = \mathcal{R} \cdot \psi & [37] \\ \omega^2 = \gamma \cdot \tau & [38] \\ \Omega_i^2 = \lambda \cdot \tau & [39] \end{cases}$$

qui exprime que :

a) Nous associons au nombre de Reynolds mesurable $\mathcal{R}$ une onde de pulsation Ω au moyen de la fonction ψ dont l'équation [37] est l'équation de définition ;

b) A l'effet de la perturbation interfaciale (exprimé ici par le terme γ adimensionnel proposé plus haut) est associée une onde de pulsation ω (de couplage) au moyen de la fonction τ définie par l'équation [38], analogue à la fonction ψ ;

c) La pulsation Ω_i de l'interface oscillant, pris isolément, sera exprimée par l'équation [39] où λ est une constante.

Soit θ et φ les fonctions harmoniques correspondant respectivement au mouvement de la vapeur et à l'interface oscillant, liées aux pulsations définies par [37] et [39]. Les équations différentielles générales du mouvement sont, pour les deux oscillateurs couplés :

$$\begin{cases} \alpha \frac{d^2\theta}{dt^2} + \beta \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \delta \frac{d\theta}{dt} + \Gamma\theta = \varepsilon \frac{d\theta}{dt} \\ \alpha' \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \beta \frac{d^2\theta}{dt^2} + \delta' \frac{d\varphi}{dt} + \Gamma'\varphi = \varepsilon' \frac{d\varphi}{dt} \end{cases} \quad [40]$$

$$\begin{cases} \alpha' \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \beta \frac{d^2\theta}{dt^2} + \delta' \frac{d\varphi}{dt} + \Gamma'\varphi = \varepsilon' \frac{d\varphi}{dt} \end{cases} \quad [41]$$

Nous supposons qu'en régime stationnaire (donc entretenu) de fonctionnement :

a) L'amortissement est compensé par l'entretien du mouvement ($\delta = \varepsilon$; $\delta' = \varepsilon'$).

b) L'action mutuelle est parfaite ($\beta = \beta'$).

c) Ici, le terme d'inertie, de coefficient α' , doit son existence au régime d'écoulement ; nous admettons que cette action est la même que l'action mutuelle et posons $\alpha' = \beta$.

Nous arriverons au système suivant :

$$\begin{cases} \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\beta}{\alpha} \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{\Gamma}{\alpha} \theta = 0 \\ \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Gamma'}{\alpha'} \varphi = 0 \end{cases} \quad [42]$$

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Gamma'}{\alpha'} \varphi = 0 \end{cases} \quad [43]$$

Il est aisé de voir que Γ/α représente le carré de la pulsation Ω propre au régime d'écoulement :

$$\frac{\Gamma}{\alpha} = \Omega^2$$

De la même façon symétrique, on a :

$$\frac{\Gamma'}{\alpha'} = \Omega_i^2$$

D'où le nouveau système :

$$\begin{cases} -\theta\omega^2 - A\omega^2\varphi + \Omega^2\theta = 0 \\ -\varphi\omega^2 - \omega^2\theta + \Omega_i^2\varphi = 0 \end{cases} \quad [44]$$

$$\begin{cases} -\varphi\omega^2 - \omega^2\theta + \Omega_i^2\varphi = 0 \end{cases} \quad [45]$$

en posant $\beta/\alpha = A$, analogue à un coefficient de couplage. Le terme ω est la pulsation commune prise par les deux systèmes envisagés, déjà définie par l'équation [38].

On en déduit :

$$(\Omega^2 - \omega^2) (\Omega_i^2 - \omega^2) = A\omega^4 \quad [46]$$

La réciprocité de l'action mutuelle entre les deux systèmes couplés exige sinon l'égalité des fonctions ψ et τ , du moins la proportionnalité :

$$\psi = k\tau \quad [47]$$

D'où, en revenant aux équations de définition :

$$(k\mathcal{R} - \gamma) (\lambda - \gamma) = A\gamma^2 \quad [48]$$

On déterminera λ en écrivant que l'écart à la théorie des films, dû aux oscillations de l'interface, est négligeable lorsque $\mathcal{R}$ tend vers zéro :

$$\mathcal{R} = 0; \quad \gamma = 1$$

d'où la relation :

$$(\gamma - k\mathcal{R})(\gamma + A - 1) = A\gamma^2 \quad [49]$$

Les valeurs du tableau suivant :

$\mathcal{R}$	1 150 8 800	mélange 1,2-dichloréthane-toluène
γ	1,02 3,34	

permettent, pour le système envisagé, de préciser k et A .

En rapportant ces valeurs à une échelle graphique convenable, on a :

$$A = 0,03; \quad k = 0,36.$$

L'étude mathématique de la courbe :

$$(\gamma - 0,36\mathcal{R})(\gamma - 0,97) = 0,03 \cdot \gamma^2$$

montre qu'il s'agit d'une hyperbole d'asymptotes :

$$\gamma = 0,97; \quad \gamma = 0,37\mathcal{R} + 0,03$$

Le centre est défini par :

$$\gamma = 0,9726; \quad \mathcal{R}_c = 2,55$$

Vérification expérimentale de la théorie proposée et conclusion.

Notre courbe théorique se superpose bien à la courbe expérimentale d'écarts, comme le montre la représentation graphique ci-dessous (fig. 23).

Compte tenu de l'échelle graphique, le centre de l'hyperbole correspond à la valeur 2 550 du nombre de Reynolds, de la zone de transition définie plus haut entre 2 000 et 3 600.

a) Nous retrouvons, par voie théorique, une fonction générale pour les trois domaines d'écoulement, exprimant la loi de variation

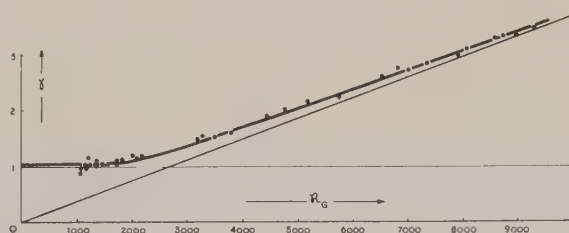


FIG. 23.

des écarts à la théorie des films correspondant à l'hyperbole, que nous avons établie par voie expérimentale.

Les deux formes empiriques de la hauteur de l'unité de transfert, suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent, correspondent aux régions asymptotiques de la loi présentée. Il est un fait que les auteurs ont seulement vérifié ce type d'expression en régime turbulent extrême (9) (10) (11) (26) (32) et laminaire pur (4) (60) (70), le domaine de transition échappant à ce genre de représentation.

b) Nous offrons, de plus, une interprétation ondulatoire quantitative de nos écarts à la théorie des films. Conjointement, la différence d'expression de la hauteur de l'unité de transfert, suivant la nature de l'écoulement, que nous avons expliquée quantitativement comme différence d'écarts à la théorie des films, est ici liée à la fréquence des oscillations interfaciales de brassage.

Nous pensons donc que l'on peut parler d'un régime oscillant de l'interface et d'un régime non oscillant. Le régime non oscillant de l'interface correspond au seul régime laminaire d'écoulement où la théorie des films est satisfaite. Le régime oscillant de l'interface s'installe progressivement, à partir d'une certaine vitesse, dans l'écoulement laminaire : la théorie des films est satisfaite de manière approchée. La fréquence des oscillations augmente rapidement, à partir de la zone de transition, au-delà de laquelle les écarts importants à la théorie des films vont croissant, conduisant à une expression très différente de la hauteur de l'unité de transfert. Les phénomènes en écoulement turbulent sont, ici, conçus comme des phénomènes en écoulement laminaire doués d'écarts considérables à la théorie des films. Écarts dus à la haute fréquence du régime oscillant de l'interface brassant les phases.

Sous l'angle de la théorie proposée, le voisinage de l'interface est doué d'un processus dynamique interne comportant un phénomène périodique lié au régime d'écoulement des phases.

CONCLUSION

Pour atteindre une représentation de l'ensemble des phénomènes de la rectification, nous avons envisagé l'étude thermodynamique des équilibres entre liquides et vapeurs et celle de l'échange de matière entre ces phases. Il fallait aborder successivement les trois problèmes suivants :

- 1) Amélioration technique de l'ébulliométrie ;
- 2) Étude de l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur et prévision de l'azéotropisme. Évolution de l'azéotropisme avec la pression ;
- 3) Échange de matière entre phases.

I. AMÉLIORATION TECHNIQUE DE L'ÉBULLIOMÉTRIE

Nous avons réalisé un nouvel ébulliomètre à recyclage qui conduit à des résultats intermédiaires entre ceux de l'appareil d'OTHMER, d'une part, et de CATHALA, LECLERC et HARDY ainsi que de BROWN et EWALD, d'autre part.

Une étude expérimentale de l'évolution thermique de l'ébulliomètre révèle une période de mise en équilibre de quinze minutes.

II. ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR. PRÉVISION ET ÉVOLUTION DE L'AZÉOTROPISME AVEC LA PRESSION

1) Nous avons établi les isobares des systèmes pyridine-eau et tétrachlorure de carbone.

Nous avons montré que l'expression de la volatilité relative permet de préciser la température et la composition azéotropiques à partir d'un très petit nombre de mesures. Ce procédé simple et rapide est souvent plus précis que la méthode classique des isobares d'ébullition et de rosée, d'autant plus que ces courbes présentent souvent un net méplat au point azéotropique.

Après une modification de l'ébulliomètre d'OTHMER pour fonctionner sous pression réduite, nous avons déterminé expérimentalement l'évolution du point azéotropique avec la pression pour le système pyridine-eau ;

2) L'étude des moyens connus de prévision de l'azéotropisme montre qu'ils ne sont pas, sous leur forme actuelle, susceptibles de donner les coordonnées azéotropiques.

Plus précise serait une prévision basée sur une équation d'état. Nous avons recherché une formule reliant le point azéotropique à des constantes thermodynamiques des constituants d'un mélange binaire. La relation proposée, applicable dans les conditions de validité de l'équation d'état de départ, a été vérifiée avec cinq systèmes ;

3) Nous avons trouvé et vérifié expérimentalement, une formule empirique très simple de prévision de l'évolution azéotropique avec la pression. La relation permet de calculer, d'une manière approchée, les températures azéotropiques à toute pression à partir des seules données :

a) Courbe des tensions de vapeur de l'un quelconque des constituants du mélange, pris à l'état pur ;

b) Connaissance de la constante caractéristique de la loi. (Il suffit de connaître un point d'ébullition azéotropique, par exemple sous la pression normale.)

Une étude thermodynamique de notre relation montre qu'elle est satisfaite dans l'approximation de la relation de CLAPEYRON. Nous montrons, par ce calcul, qu'une telle relation empirique a pu être possible, car l'azéotrope se comporte comme un corps pur en ce qui concerne uniquement le point d'ébullition.

III. ÉCHANGE DE MATIÈRE ENTRE PHASES

Afin de préciser l'importance de la loi d'échauffement adoptée pour la mise en régime d'un tube vide de rectification, nous avons étudié expérimentalement le comportement thermique d'un tel tube. Envisageant deux façons de procéder, nous avons pu proposer une méthode satisfaisante.

Nous avons recherché une règle pratique de sélection des mesures, pour toute étude à composition moyenne constante, permettant de multiplier le nombre des points interprétables, sans changer aucunement l'ordre de précision des conclusions. Notre règle, en effet, définit la composition moyenne dans un intervalle de fractions molaires conservant la pente du diagramme de MAC CABE et THIELE pratiquement constante, alors que c'est uniquement la valeur moyenne de cette pente qui entre dans nos analyses des résistances des films interfaciaux.

Nous avons déterminé expérimentalement, pour le système 1,2-dichloréthane-toluène, les variations du nombre d'unités de transfert et celles de la hauteur globale de l'unité de transfert, en fonction du nombre de Reynolds de la phase vapeur $\mathcal{R}_G$. D'où la classification des domaines d'écoulement en :

- 1) Laminaire, jusqu'à $\mathcal{R}_G = 2\,000$;
- 2) Nettement turbulent à partir de $\mathcal{R}_G = 3\,600$;
- 3) Zone de transition entre $\mathcal{R}_G = 2\,000$ et $\mathcal{R}_G = 3\,600$.

Une détermination expérimentale des résistances individuelles des films interfaciaux est possible. Ces données conduisent à une caractérisation de la phase qui contrôle l'échange de matière. Nous avons trouvé que la résistance du film liquide est négligeable dans la région d'écoulement laminaire de la vapeur. Aux grandes vitesses, la résistance du film liquide ne dépasse pas 1/10 de la résistance globale.

Nous avons pu établir les lois empiriques de variation des hauteurs de l'unité de transfert (globale H_G , spécifique des films liquide h_L et gazeux h_G), en fonction du régime d'écoulement, pour les domaines laminaire et turbulent.

Par une analyse portant sur le diamètre de la colonne et le nombre de Schmidt nous sommes arrivé à des formes qui, quelle que soit la hauteur H_G , h_G , h_L représentée, révèlent le caractère commun qui suit :

a) L'exposant unité du nombre de Schmidt caractérise l'écoulement laminaire ; l'exposant 2/3 l'écoulement turbulent ;

b) L'exposant unité du diamètre appartient aux deux types d'écoulement.

Nous avons trouvé une méthode optique qui, en permettant de recueillir sur un écran, un anneau lumineux oscillant, révèle directement les déformations de l'interface, lorsque le régime d'écoulement évolue.

La littérature n'ayant pas proposé d'interprétation quantitative des écarts à la théorie des films interfaciaux dans la rectification, nous avons d'abord recherché une méthode d'évaluation expérimentale des écarts, qui consiste à étudier le quotient γ du nombre d'unités de transfert N réel par celui N^0 que l'on obtient quand la théorie des films est satisfaite (ou, en termes de hauteurs H^0/H). Cette méthode nous a permis d'établir une loi empirique de la variation des écarts à la théorie des films en fonction du nombre de Reynolds. L'expression montre que :

1) Les écarts à la hauteur théorique H^0 et, par suite, les hauteurs réelles H , tant pour l'écoulement laminaire que pour l'écoulement turbulent, sont liés, par une fonction unique γ , aux hauteurs, jusqu'ici non encore exprimées, du domaine de transition. Ce domaine n'était pas susceptible d'une représentation linéaire en coordonnées logarithmiques contrairement aux deux autres domaines, dont nous avons établi la jonction ;

2) La différence d'expression de la hauteur, suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent, s'explique, ici, par la variation des écarts à la théorie des films d'un écoulement à l'autre.

Afin d'interpréter nos écarts à la théorie des films, nous proposons la théorie ondulatoire suivante. Nous admettons que l'interface soumise à des perturbations se comporte comme un système oscillant sous l'action du régime d'écoulement assimilé à un oscillateur qui impose les vibrations. Nous avons ainsi établi une expression de la variation de l'effet de la perturbation interfaciale que représente notre fonction γ d'écarts à la théorie des films. La relation établie (une hyperbole) d'expression :

$$(\gamma - k\mathcal{R})(\gamma + A - 1) = A\gamma^2 ; \quad (k \text{ et } A = C')$$

se superpose bien à notre courbe expérimentale d'écarts γ .

Nous retrouvons, par voie théorique une fonction générale commune à tout domaine d'écoulement, que nous avons établie par voie expérimentale. Le domaine de transition était jusqu'ici mal représenté.

Les deux formes empiriques de la résistance au transfert, distinctes pour les écoulements laminaire et turbulent, correspondent aux régions asymptotiques de la loi présentée.

Notre substitution du modèle ondulatoire d'oscillateurs couplés au schéma statique de la théorie des films interfaciaux offre une interprétation quantitative de :

a) Nos écarts à la théorie des films ;

b) L'existence d'expressions différentes des hauteurs de l'unité de transfert, suivant que l'écoulement est laminaire ou turbulent, que nous avons déjà quantitativement expliquée comme différence d'écarts à la théorie des films, qui est, cette fois-ci, précisée puisque liée à la fréquence des oscillations interfaciales de brassage.

Nous proposons que l'on parle d'un régime oscillant de l'interface et d'un régime non oscillant. Le régime non oscillant de l'interface correspond au seul régime laminaire d'écoulement, où la théorie des films est satisfaite. Le régime oscillant de l'interface s'installe progressivement, à partir d'une certaine vitesse, dans l'écoulement laminaire : la théorie des films est satisfaite de manière approchée. La fréquence des oscillations augmente rapidement à partir de la zone de transition, au-delà de laquelle les écarts importants à la théorie des films vont croissant, conduisant à une expression très différente de la hauteur de l'unité de transfert.

Le transfert dans l'écoulement turbulent est ici conçu comme un transfert dans un écoulement laminaire doué d'écarts considérables à la théorie des films. Écarts dus à une haute fréquence du régime oscillant de l'interface brassant les phases.

Dans l'interprétation proposée, le voisinage de l'interface est doué d'un processus dynamique interne comportant un phénomène périodique lié au régime d'écoulement des phases.

BIBLIOGRAPHIE

- BAKHUIS-ROOZEBOOM. — Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1904, **11**, 66.
- (1) BEILSTEIN. — Organische Chemie. *Edward Brothers Inc. Ann. Arbor*, Michigan, 1942.
- (3) BOGNER (A.). — Diplôme d'études supérieures. Paris, 1957.
- (4) BRAGG. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1939, **11**, 283.
- (5) BROWN (I.) et EWALD (A. H.). — *Aust. J. Sci. Research*, 1950, **3 A**, 306-323.
- (6) CARLSON et COLBURN (A. P.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 581.
- (7) CATHALA (J.), LECLERC et HARDY. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1950, **240**, 1129.
- (8) CHAHVEKILIAN (E.). — Contribution à l'étude de la rectification et de l'échange de matières entre phases liquide et vapeur. *Rev. de l'Inst. Franç. du Pétrole*, 1958, **XIII**, 5, 782 et 6, 997.
- (9) CHARI (K. S.), STORROW (J. A.). — *J. Appl. Chem.*, 1951, **1**, 45.
- (10) CHILTON (T. H.) et COLBURN (A. P.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1935, **27**, 255.
- (11) — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 1183.
- (12) CLAVEL (J.). — Chimie. *Dunod*, Paris, 1940.
- (13) COLBURN (A. P.). — *Am. Inst. Chem. Eng.*, (Trans.), 1939, **35**, 211.
- (14) COTTREL (F. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 721-9.
- (15) COULSON (E. A.), HALES (J. L.) et HERINGTON (E. F. G.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 636.
- (16) COULSON (J. M.), et RICHARDSON (J. F.). — *Chem. Eng. (Distillation)*, t. II, *Pergamon Press*, 1955, Paris.
- (17) DESREUX (V.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1935, **44**, 249.
- (18) DUHRING. — *Neue Grundgesetze zur rationalen Physik und Chemie*, Leipzig, 1878.
- (19) EWERT (M.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1936, **45**, 512.
- (20) FALKOVSKII (B. V.). — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1953, **27**, 768-70.
- (21) FORZIATI (A. F.), GLASGOW (A. R. JR.), WILKINGHAM (C. B.) et ROSSINI (F. P.). — *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1946, **36**, 129.
- (22) FOWLER (R. T.). — *Ind. Chemist.*, 1948, **24**, 717, 824.
- (23) — *J. Apl. Chem.*, 1952, **2**, 246.
- (24) FRITZWEILER (F.) et DIETRICH (K. R.). — *Chem. Agnew. Chem. A. Chem. Fabrik*, 1933, Berlin, W 36, n° 4.
- (25) GAYNES (J.). — Thèse, Paris, 1953.
- (26) GILLILAND et SHERWOOD. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 1185.
- (27) HALA (E.), PICK (J.) et VILIM (V.). — *Vapour-Liquid equilibrium*, *Pergamon Press*, Paris, 1958.
- (28) HATTA (S.). — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1934, **37**, 275.
- (29) HEAP, JONES (W.) et SPEAKMAN (J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1936.
- (30) HOFFMAN (K. R.) et VAN DER WERF (C. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 993.
- (31) International Critical constants Tables. *Mac Graw Hill*, New York, 1929.

- (32) JOHNSTONE (H. F.) et PIGFORD (R. L.). — *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 1942, **38**, 25.
- (33) JONES (D. C.). — *J. Chem. Soc.*, 1929, 799.
- (34) JONES (C. A.), SCHOENBORN (E. M.) et COLBURN (A. P.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 666.
- (35) JONES (W. J.) et SPEAKMAN (J. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1867.
- (36) KAISER (L.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 132.
- (37) — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1314-1316.
- (38) KRASE (N. W.) et GOODMAN (J. B.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 13.
- (39) KRCHMA-WILLIAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2413.
- (40) LANGE (N. A.). — *Handbook of Chemistry*, Handbook Publishers, Sandusky, Ohio, 1949, 1626.
- (41) LECAT (M.). — *Traité de Chimie organique de Grignard*, Masson, Paris, 1935.
- (42) — *Tables azéotropiques*, Bruxelles, 1949.
- (43) LEWIS (W. K.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 492.
- (44) LEWIS (W. K.) et WHITMAN (W. G.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 1215.
- (45) MAC CABE et THIELE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 605.
- (46) MEISSNER (H. P.). — *Chem. Eng. Progr.*, 1949, **45**, 149.
- (47) MICHIELEWICZ (C.). — *Roczniki Chem.*, 1938, **18**, 718.
- (48) NUTTING (H. S.) et HORSLEY (L. H.). — *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 603-9.
- (49) OTHMER (D. F.). — *Analytical Chemistry*, 1948, **20**, 76366.
- (50) PARIS (A.). — *La Rectification dans l'Industrie chimique*, C. D. U., Paris, 1952.
- (51) PARISELLE (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1921, **172**, 673.
- (52) PERRY (J. H.). — *Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1950.
- (53) PESEZ (M.) et POIRIER (P.). — *Méthodes et réactions de l'Analyse organique*, Masson, Paris, 1952, **2**, 211.
- (54) POTIER (J.). — Centre de perfectionnement technique, Paris, « Cours et Conférences » n° 27640, 2.
- (55) PRIGOGINE (I.) et DEFAY (R.). — *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1946.
- (56) ROSANOFF (M. A.), BACON (C. W.) et WHITE (R. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 1803.
- (57) ROSANOFF (M. A.) et EASELEY (C. W.). — *Z. Phys. Chem.*, 1909, **68**, 641.
- (58) — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **31**, 979.
- (59) ROSCHDESTWENSKY (M.), PUKIREW (A.) et MASLOWA (M.). — *Trans. Inst. Pure Chem. Reagents (Trans.)*, Moscou, 1935, **14**, 58.
- (60) ROSE (E.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 1210.
- (61) SEARS (G. W.) et HOPKE (E. R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1632 et 2575.
- (62) SMITH (E. R.) et MATHESON (H.). — *J. Research. Nat. Bur. Standards*, 1938, **20**, 641.
- (63) STORROW (J. A.) et WILLSON (B. D.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1947, **66**, 79.
- (64) STULL (D. R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2726.
- (65) SUROWIEC (A. J.) et FURNAS (C. C.). — *Am. Inst. Chem. Eng. (Trans.)*, 1942, **38**, 53.
- (66) TIMMERMANS (J.). — *Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1950.
- (67) TIMMERMANS (J.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1910, **24**, 244.
- (68) UDOVENKO (V. V.) et AYRAPETOVA (R. P.). — *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 1947, **17**, 665.
- (69) VAN LAAR (J. J.). — *Z. phys. Chem.*, 1910, **72**, 723 et 1913, **83**, 599.
- (70) WESTHAVER (J. W.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 126.
- (71) VREVSKY. — *Z. phys. Chem.*, 1913, **83**, 553-569.
- (72) VON ZAWIDSKI (J.). — *Z. phys. Chem.*, 1900, **35**, 153, 129.
- (73) — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **35**, 140.
- (74) ZMACZYNSKI (M. A.). — *J. Chim. Phys.*, 1936, **16**, 486.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

UTILISATION DU SPECTRE HERTZIEN EN CHIMIE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 avril 1959

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

